



**Fernando André
da Cruz Faria**

Aplicação de lenhinas em sistemas sensoriais



**Fernando André
da Cruz Faria**

Aplicação de lenhinas em sistemas sensoriais

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Dr. João António Baptista Pereira de Oliveira, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais e à Clara por todo o apoio, amor e companheirismo. Obrigado!

o júri

Presidente

Prof. Dr. João Manuel Da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dr. José António Ferreira Gamelas
Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

Prof. Dr. Dmitry Victorovitch Evtyugin
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. João António Baptista Pereira de Oliveira
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

agradecimentos

Na elaboração deste trabalho tive a ajuda indispensável de algumas pessoas, às quais, quero aqui prestar o meu agradecimento. Primeiramente quero agradecer ao Professor Dmitry Evtugin, Professor João Oliveira e à Dr.^a Alisa Rudnitskaya pela ajuda, disponibilidade e boa disposição que tiveram no desenrolar deste trabalho. Quero também agradecer à Dr.^a Celeste Azevedo e Sandra Magina pela ajuda e disponibilidade na elaboração das análises aos polímeros sintetizados.

Os meus agradecimentos também à amiga Andreia Figueiredo pela ajuda e pela disponibilidade demonstrada ao longo deste período.

Por fim quero agradecer de forma profunda à minha namorada Clara Ré por toda a ajuda que me prestou, mas principalmente pela compreensão e pela paciência que teve comigo.

palavras-chave

Lenhina, nanotubos de carbono, poliuretano, sensor.

resumo

A lenhina é um dos principais constituintes da madeira, representando cerca de 20 a 35% da massa da madeira seca e um dos principais subprodutos da indústria de pasta para papel. A lenhina apresenta na sua constituição uma grande variedade de grupos funcionais, como os grupos hidroxilo, carbonilo e carboxilo, que permitem ter uma capacidade de adsorção de uma gama alargada de compostos, desde metais de transição até substâncias húmicas e pesticidas. A lenhina torna-se assim um dos materiais promissores na aplicação em sensores químicos. Este trabalho teve como objectivo a incorporação da lenhina numa matriz polimérica com base em poli(óxido de propileno), para aplicação em sensores químicos. Foram sintetizados polímeros baseados em lenhinas provenientes de diferentes processos de cozimento de madeira, nomeadamente processo kraft, organosolv e sulfito. A caracterização dos co-polímeros, através da espectroscopia de impedância electroquímica, revelou que os co-polímeros eram dieléctricos e a baixa condutividade não permitiu o seu uso como materiais sensoriais. A adição aos co-polímeros de 0,72% (w/w) de nanotubos de carbono permitiu aumentar a sua condutividade em 5 e 6 ordens de grandeza. As análises realizadas aos co-polímeros revelaram que a dopagem com nanotubos de carbono não modificou as propriedades gerais dos co-polímeros. Os sensores foram preparados usando o método de drop-casting, isto é, colocando uma gota do polímero ainda líquido sobre a superfície do sensor de carbono vítreo ou de platina, seguido pela secagem a 60°C, durante 4 horas. O estudo da sensibilidade dos sensores foi feito em soluções de vários iões, a diferentes concentrações. As medições potenciométricas foram efectuadas nas soluções de cálcio, cádmio, crómio (III), crómio(VI), cobre, ferro(III), mercúrio(II), sódio, chumbo e zinco, com gamas de concentrações entre 1×10^{-7} e 1×10^{-3} M. Foi também avaliada a resposta redox aos pares redox Cr(III)/Cr(VI) e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e a resposta à variação de pH numa gama de pH 2 até pH 9. Os sensores demonstraram resposta significativa apenas ao ião Cr(VI). A resposta dos restantes iões foi nula ou baixa. A sensibilidade ao ião Cr(VI) a pH2 foi de 40, 50 e 53 mV/pX para os sensores revestidos com o co-polímero de lenhina kraft, organosolv e sulfito, respectivamente. O estudo da sensibilidade redox revelou a resposta teórica nas soluções do par redox Cr(III)/Cr(VI), de 20 e 21 mV/pX para os sensores com a lenhina organosolv e sulfito respectivamente e muito baixa nas soluções do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Estes resultados permitem concluir, que o mecanismo da resposta potenciométrica dos sensores à base dos co-polímeros de lenhina ao Cr(VI) inclui os processos de troca iónica e redução/oxidação. Os poliuretanos co-polimerizados com lenhina e dopados com os nanotubos de carbono revelaram-se materiais promissores para aplicações em sensores selectivos ao Cr(VI).

keywords

Lignin, carbon nanotubes, polyurethane, sensor

abstract

Lignin is one of the main components of wood, representing approximately 20 to 35% of the dry wood mass, and one of the main waste products of the pulping industry. Lignin contains a variety of functional groups, such as hydroxyl, carbonyl and carboxyl, which impart it a capability to absorb various compounds, from transition metals to humic substances and pesticides. This makes lignin a promising active compound for sensing applications. The purpose of this study was synthesis and characterization of the co-polymer of polyurethane with lignin for the fabrication of all-solid-state potentiometric chemical sensors. Polymers based on lignins derived from different pulping processes namely kraft, organosolv and sulfite were synthesized. Obtained polymers were characterized using thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Polyurethane-lignin co-polymers were found to be dielectric with conductivity of 3×10^{-9} , 5×10^{-10} and 1×10^{-9} S m⁻¹ for the materials with kraft, organosolv and sulfite lignins respectively, which did not allow using them as sensor membranes. An addition of small amount (0.72% w/w) of multiwall carbon nanotubes resulted in the conductivity increase of 5 to 6 orders of magnitude. It was demonstrated that doping with low content of carbon nanotubes did not affect other properties of the co-polymers. Chemical sensors were prepared using drop-casting method by placing a drop of liquid polymer on the surface of carbon glass or platinum electrode followed by the curing at 60°C for 4 h. Sensitivity of the sensors was evaluated by means of calibration measurements in the solutions of nitrates and chlorides of Na, Ca, Zn, Cd, Pb, Cu, Hg(II), Cr(III), Cr(VI) and Fe(III). Concentration ranges were from 1×10^{-7} to 1×10^{-3} M for all studied ions. Redox response was studied in the solutions of two redox pairs Cr(III)/Cr(VI) and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Total concentration was 1mM for both pairs with ratio of oxidized to reduced form changing from 0.01 to 100. Response to pH was measured in the range from 2 to 9. Low or no sensitivity was observed to all ions except Cr(VI) at pH 2, to which response of 40, 50 and 53mV/pX was displayed by the sensors based on kraft, organosolv and lignosulfonate lignins respectively. Redox sensitivity close to theoretical of 20 and 21 mV/pX for organosolv and lignosulfonate sensors respectively was observed in the Cr(III)/Cr(VI) solutions while very low response was observed in the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ solutions. It is, therefore, plausible to suggest that response mechanism of the lignin based sensors includes both specific interaction between chromate and lignin as well as a redox process. Conducting composite polymers based on the polyurethanes co-polymerized with lignins and doped with carbon nanotubes were demonstrated to be promising materials for Cr(VI)-sensitive potentiometric sensors.

Índice

Índice de Tabelas	xv
Índice de Figuras	xvi
Lista de Abreviaturas	xviii
1. Revisão Bibliográfica.....	1
1.1. Introdução	1
1.2. Química da madeira.....	2
1.2.1. Celulose	3
1.2.2. Hemicelulose	4
1.2.3. Lenhina	6
1.2.4. Extractáveis	8
1.3. Cozimento.....	9
1.3.1. Processo kraft	10
1.3.2. Processo ao sulfito	12
1.3.3. Processo organosolv	14
1.4. Isolamento da Lenhina.....	16
1.5. Aplicações da lenhina em formulações poliméricas	18
1.6. Sensores	20
1.6.1. Sensores Químicos	20
1.6.1.1. Definições	20
1.6.1.2. Classificação.....	22
1.6.1.3. Sensores Potenciométricos	22
1.7. Polímeros Condutores.....	26
1.8. Sensores químicos baseados em lenhina	28
2. Procedimento Experimental	29
2.1. Oxidação da lenhina kraft.....	29

2.2. Síntese do poliuretano com lenhina.....	30
2.3. Caracterização dos poliuretanos sintetizados	31
2.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR)	31
2.3.2. Termogravimetria (TGA)	32
2.3.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	32
2.3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	33
2.3.5. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	33
2.4. Medições potenciométricas com sensores	34
3. Análise e discussão dos resultados	37
3.1. Caracterização dos co-polímeros com base em lenhinas e polióxido de propileno terminado com 2,4-TDI	37
3.1.1. Obtenção e acabamento do co-polímero	37
3.1.2. Análise de co-polímeros por FTIR-ATR.....	38
3.1.3. Análise térmica dos co-polímeros	39
3.1.3.1. Análise por TGA	39
3.1.3.2. Análise por DSC	40
3.1.4 Análise de condutividade dos co-polímeros	42
3.2.Caracterização dos co-polímeros com base em lenhinas e polióxido de propileno terminado com 2,4-TDI dopados com nanotubos de carbono.....	42
3.2.1. Análise dos compósitos por FTIR-ATR.....	45
3.2.2. Análise térmica de compósitos	46
3.2.2.1. Análise por TGA	46
3.2.2.2. Análise por DSC	48
3.2.3. Análise de condutividade de compósitos	49
3.3. Análise da sensibilidade dos sensores	50
4. Conclusões	53
Referências Bibliográficas	55

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Constituintes químicos da madeira. (Adaptado de ^[6])	2
Tabela 2 - Tipos de pasta comerciais. (adaptado de ^[8]).....	9
Tabela 3 - Métodos e condições do processo ao sulfito. ^[8]	13
Tabela 4 - Transição vítrea para as lenhinas kraft, sulfito, organosolv e para os poliuretanos sintetizados com cada lenhina. ^[54]	41
Tabela 5 - Condutividade dos poliuretanos sintetizados com as diferentes lenhinas.....	42
Tabela 6 - Transição vítrea para os poliuretanos sintetizados com as várias lenhinas com nanotubos de carbono.	48
Tabela 7 - Condutividade dos poliuretanos dopados com nanotubos de carbono sintetizados com as diferentes lenhinas.	49

Índice de Figuras

Figura 1- Molécula de celulose. ^[9]	3
Figura 2 - Estrutura da celulose da parede da fibra (adaptado de ^[11]).....	4
Figura 3 - Açúcares constituintes da hemicelulose. ^[13]	5
Figura 4 - Estrutura das principais hemiceluloses (a) <i>O</i> -Acetil-4- <i>O</i> -metilglucuronoxilana de folhosas; (b) <i>O</i> -Acetil-galactoglucomanana de resinosas ^[14-15]	5
Figura 5 - Unidades estruturais (monómeros) constituintes da lenhina. ^[16]	6
Figura 6 - Algumas ligações existentes na lenhina: (a) ligação β -O-4; (b) ligação α -O-4; (c) ligação β -5. (adaptado de ^[8]).....	7
Figura 7 - Modelo proposto para lenhina de resinosas. (Adler, 1977) ^[8]	7
Figura 8 - Alguns compostos extractáveis; (a) Ácido Palmítico; (b) α -Pino; (c) Limoneno; (d) Catequina; (e) Leucoantocianidina; (adaptado de ^[10]).	8
Figura 9 - Mecanismo da reacção de clivagem de ligações β -O-4 da lenhina durante o processo kraft. ^[18]	11
Figura 10 - Mecanismo de degradação alcalina (“peeling”). (adaptado de ^[8])	12
Figura 11 – Representação de um sensor químico (biosensor). ^[32]	21
Figura 12 - Principais classes de polímeros condutores	27
Figura 13 - Montagem experimental para a síntese do poliuretano.	30
Figura 14 - Representação esquemática da trajectória da radiação no cristal ATR. ^[49] ..	32
Figura 15 - Sensores revestidos com diferentes lenhinas. 1 e 2 - Sensores de carbono vítreo revestidos com lenhina Kraft; 2 e 3-Sensores de platina revestidos com lenhina Organosolv; 5 e 6-Sensores de platina revestidos com lenhina Sulfito.....	34
Figura 16 - Representação esquemática da reacção de PPO terminado com 2,4-TDI com a lenhina.....	38
Figura 17 - Espectro IV (FTIR-ATR) da lenhina kraft e do poliuretano com lenhina kraft (KraftPU).	39
Figura 18 - Curvas TGA para a lenhina kraft e para o poliuretano com lenhina kraft... ..	40
Figura 19 - Curva DSC para o poliuretano à base de lenhina kraft.....	41
Figura 20 - Imagens da lenhina Kraft com nanotubos de carbono obtidas através do SEM.	43

Figura 21 - Imagens do poliuretano com lenhina kraft e com nanotubos de carbono obtidas através de AFM.	44
Figura 22 - Representação esquemática da disposição dos vários compostos nos poliuretanos sintetizados dopados com nanotubos de carbono.	44
Figura 23 - Espectro IV (FTIR-ATR) do poliuretano com lenhina kraft com e sem nanotubos de carbono.	45
Figura 24 - Curvas TGA do poliuretano com lenhina kraft com e sem nanotubos de carbono.	46
Figura 25 - Curvas TGA do poliuretano com lenhina organosolv com e sem nanotubos de carbono.	47
Figura 26 - Curvas TGA do poliuretano com lenhina sulfito com e sem nanotubos de carbono.	47
Figura 27 - Curva TGA dos poliuretanos com lenhina sulfito com e sem nanotubos de carbono.	48
Figura 28 - Sensibilidade dos sensores ao pH e aos iões zinco, chumbo e cobre.	50
Figura 29 - Sensibilidade dos sensores ao Cr(VI) a diferentes pH's.	51
Figura 30 - Sensibilidade dos sensores para o Cr(VI) e para os pares redox Cr(III)/Cr(VI) e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$	51

Lista de Abreviaturas

AA	Alcali Activo
AE	Alcali efectivo
a_i	Actividade para o ião i
AFM	Microscopia de força atómica
CEL	Cellulolytic enzyme lignin
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
Emf	Força electromotriz
E°	Potencial padrão
F	Constante de Faraday
FTIR-ATR	Reflectância total atenuada utilizando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
I	Ião primário (analito)
ISEs	Eléctrodos selectivos a iões
J	Ião interferente
K_{IJ}^{pot}	Coeficiente de selectividade potenciométrica
K_{IJ}	Constante de permuta iónica
KraftPU	Poliuretano à base de lenhina kraft
KraftCNT's	Poliuretano à base de lenhina kraft com nanotubos de carbono
L	Receptor
LSPU	Poliuretano à base de lenhina sulfito
m	Fase de membrana
MWL	Milled wood lignin

OSPU	Poliuretano à base de lenhina organosolv
OrganosolvCNT's	Poliuretano à base de lenhina organosolv com nanotubos de carbono
OrganosolvPU	Poliuretano à base de lenhina kraft
POEA	Poli(o-etoxianilina)
POM	Polioxometalato
PPGDI	Poli(propileno glicol) 2,4-diisocianato de tolileno terminado
PPO	Poli(óxido de propileno)
R	Constante dos gases ideais
S	Sulfidez ou índice de sulfureto
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
SulfitoCNT's	Poliuretano à base de lenhina sulfito com nanotubos de carbono
SulfitoPU	Poliuretano à base de lenhina sulfito
T	Temperatura
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimetria
z	Carga do ião

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Introdução

É nos dias de hoje, devido à forte competição industrial cada vez mais importante, por parte da indústria, a redução de custos e a valorização de todos os recursos inerentes aos processos industriais.

A indústria de produção de pastas celulósicas e de papel produz anualmente grandes quantidades de subprodutos, uma vez que menos de metade da madeira inicialmente processada, cerca de 45%, é recuperada como pasta celulósica. ^[1]

Um dos subprodutos desta indústria é a lenhina, que se encontra na madeira processada no processo industrial de obtenção de pasta. Todos os anos esta indústria gera várias toneladas de lenhina como subproduto. Actualmente, a maioria desta lenhina é utilizada como fonte energética, como combustível, sendo que, só uma minoria desta lenhina é utilizada no processamento químico. ^[2]

Tem havido, por isso, um enorme interesse no sentido de encontrar formas alternativas de utilização deste recurso. ^[3] Estas formas alternativas podem ser aplicações simples como enchimentos, modificações químicas específicas, para a utilização da lenhina como componente de materiais poliméricos, polímeros condutores, poliuretanos e termoplásticos entre outras inúmeras aplicações. ^[3]

A modificação química da lenhina, por exemplo através da sua oxidação, podendo ser incorporada numa matriz polimérica, permite obter alguma condutividade por parte deste polímero, pelo que, a lenhina pode ser considerada um polímero condutor.

Um polímero condutor é um material polimérico, que possui propriedades características de um polímero, nomeadamente a resistência mecânica juntamente com características de materiais condutores inorgânicos, que, possui a capacidade de conduzir corrente eléctrica, depois de serem parcialmente oxidados ou parcialmente reduzidos. ^[4] Estas propriedades fazem destes materiais, materiais bastante promissores, com uma gama de aplicações bastante alargada, nomeadamente na área da electrónica e biotecnologia.

Uma das áreas em que este tipo de materiais pode ter uma aplicação e um desempenho interessante, é a área dos sensores, mais especificamente nos sensores químicos e biosensores.

Torna-se por isso bastante promissor a utilização da lenhina neste tipo de dispositivos, devido ao seu baixo custo, fácil preparação e pelas suas propriedades electroquímicas.^[5]

Este trabalho teve como objectivo a aplicação da lenhina proveniente de processos de cozimento diferentes, processo organosolv, processo kraft e processo ao sulfito, em sensores químicos, nomeadamente em sensores potenciométricos.

1.2. Química da madeira

A madeira pode ser dividida quimicamente em quatro componentes principais, sendo eles, a celulose, hemicelulose, lenhina e compostos extractáveis. A composição química e distribuição destes componentes dependem naturalmente do tipo de madeira, no entanto, a celulose destaca-se claramente ao ser o componente maioritário independentemente do tipo de madeira. A hemicelulose e a lenhina são componentes que estão presentes na madeira em percentagens relativamente semelhantes, enquanto os compostos extractáveis encontram-se em percentagens bem menores. Estes valores relativos podem ser observados na tabela seguinte.

Tabela 1 - Constituintes químicos da madeira. (Adaptado de^[6])

Constituinte Principal	Percentagem (massa)	
	Resinosas	Folhosas
Celulose I	40 – 45	45 – 50
Hemiceluloses		
Galactoglucomananas	15 – 20	-
Arabinoglucuroxilanas	10	-
Glucuronoxilanas	-	20 – 30
Glucomananas	-	1 – 5
Lenhina	26 – 34	22 – 30
Extractáveis	0 - 5	0 - 10

1.2.1. Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante no planeta. É o principal constituinte da madeira, representando cerca de 40 a 50% da matéria seca na maioria das espécies. Encontra-se predominantemente na parede celular secundária, assumindo essencialmente funções estruturais. A celulose é um polissacarídeo linear homogêneo composto por unidades de β -D-glucopiranosose ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, sendo a unidade molecular estrutural, ou unidade de repetição, a celobiose. O grau de polimerização da celulose pode variar consoante a matéria-prima, podendo ir desde 3000 até 15000.^[7-8]

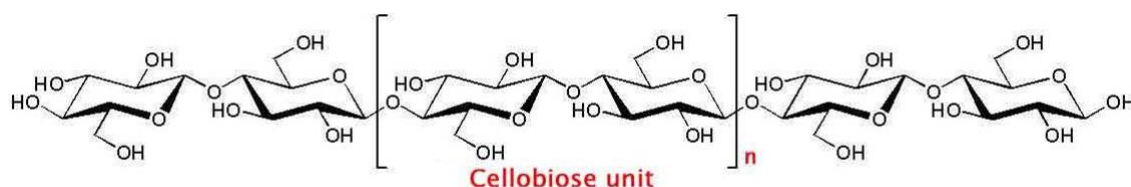


Figura 1- Molécula de celulose.^[9]

A celulose apresenta um conjunto de zonas cristalinas e zonas amorfas. As zonas cristalinas podem variar desde os 50% até aos 90%, dependendo quer da fonte de celulose, quer do método utilizado para a medição da cristalinidade.^[7] As moléculas de celulose têm uma enorme tendência para formar ligações por pontes de hidrogénio, intra e intermoleculares, influenciando significativamente a sua morfologia, rigidez e resistência.^[10] Feixes de moléculas de celulose, estão agregados sob a forma de microfibrilas, nas quais, regiões altamente ordenadas (zonas cristalinas) alternam com zonas menos ordenadas (zonas amorfas). Estas microfibrilas agregam-se em macrofibrilas, que rodeadas por hemicelulose e lenhina formam as fibras celulósicas.^[8, 11]

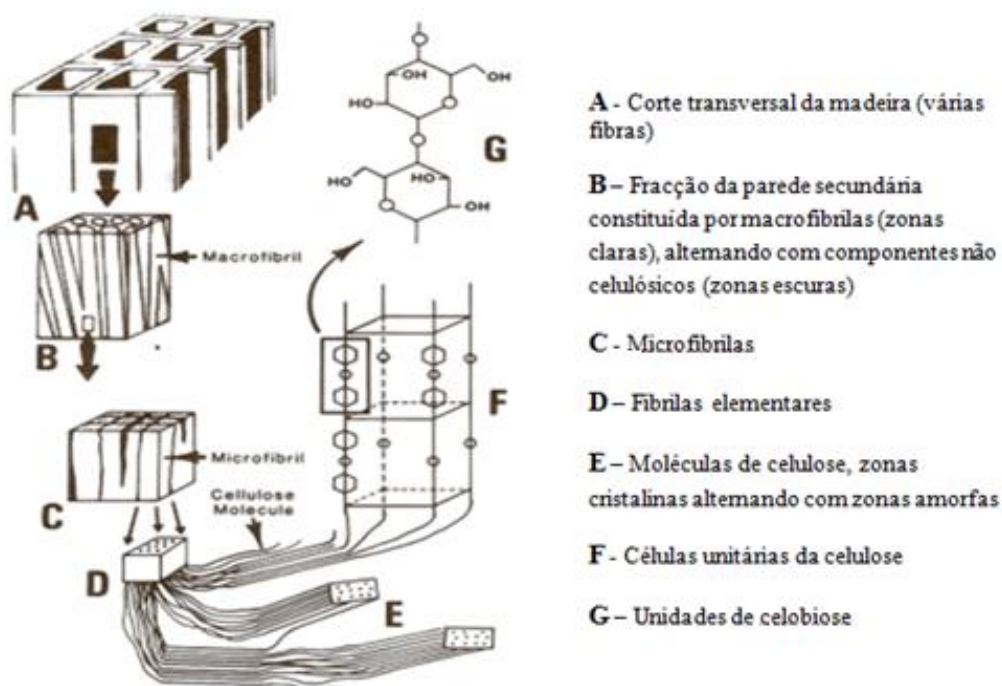


Figura 2 - Estrutura da celulose da parede da fibra (adaptado de ^[11])

1.2.2. Hemicelulose

A hemicelulose, também conhecida por poliose, é o segundo maior constituinte da madeira, logo a seguir à celulose. A hemicelulose representa cerca de 25 a 35% da matéria seca da madeira. As cadeias de hemicelulose são muito mais curtas relativamente às cadeias de celulose, o grau de polimerização da hemicelulose não ultrapassa, normalmente, as 200 unidades de açúcar. A sua função é essencialmente de suporte e coesão, ligando a celulose à lenhina. ^[7, 11]

A hemicelulose, ao contrário da celulose, que tem na sua constituição apenas β -D-glucopirranose, é um polissacarídeo constituído por vários açúcares, é um heteropolímero. Os açúcares que constituem a hemicelulose são pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glucose, manose, galactose). Estão também presentes pequenas quantidades de ácido D-galacturónico, ácido D-glucurónico e o seu derivado ácido 4-O-metilglucurónico. ^[7, 12-13]

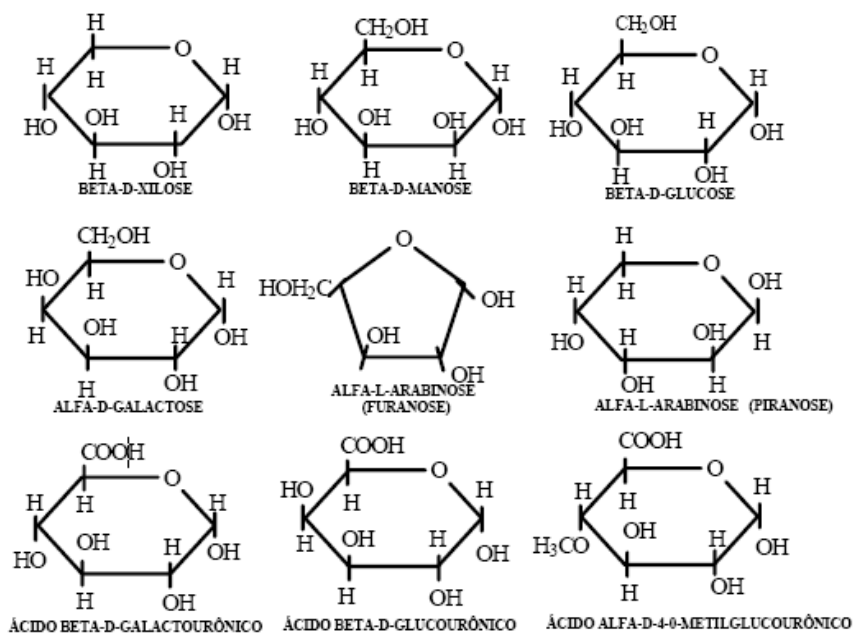
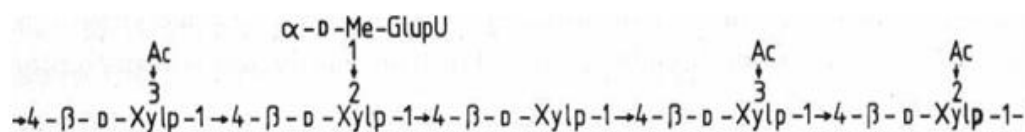
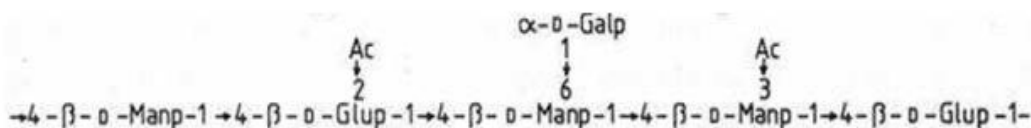


Figura 3 - Açúcares constituintes da hemicelulose. ^[13]

Esta variedade de açúcares permite que haja vários tipos de hemicelulose, sendo as mais importantes, as glucuronoxilanas, arabinoglucuronoxilanas, galactoglucomananas, glucomananas e arabinogalactanas. A composição e a estrutura da hemicelulose nas folhosas difere da composição e estrutura nas resinosas. As folhosas caracterizam-se por terem maior quantidade de hemiceluloses do tipo xilanas, enquanto as resinosas caracterizam-se por terem mais glucomananas. ^[8, 11] A Figura 4 mostra parte da estrutura de algumas hemiceluloses.



(a)



(b)

Figura 4 - Estrutura das principais hemiceluloses (a) *O*-Acetil-4-*O*-metilglucuronoxilana de folhosas; (b) *O*-Acetil-galactoglucomanana de resinosas ^[14-15]

1.2.3. Lenhina

A lenhina é, embora menos que a celulose, um polímero bastante abundante na natureza. A lenhina está presente na madeira em proporções relativamente semelhantes à hemicelulose, representando cerca de 20 a 35% da massa da madeira seca. A lenhina é um polímero aromático bastante complexo, com uma estrutura bastante reticulada, assumindo funções essencialmente estruturais. A associação entre esta e os polissacarídeos confere rigidez e resistência estrutural à parede celular. A lenhina localiza-se na lamela média, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células a lenhina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas, fortalecendo assim as paredes celulares. [7, 10, 13]

Embora a estrutura da lenhina não seja totalmente clara, sabe-se que a lenhina tem na sua origem três monómeros, todos eles derivados do álcool cinamílico.

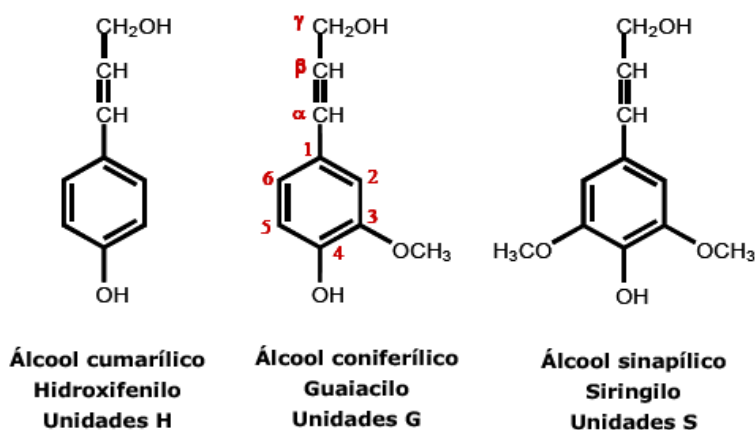


Figura 5 - Unidades estruturais (monómeros) constituintes da lenhina. [16]

A contribuição de cada um destes três monómeros na macromolécula de lenhina difere consoante a fonte de lenhina. A lenhina presente nas resinosas é baseada apenas no álcool coniferílico, enquanto a lenhina das folhosas é uma mistura do álcool coniferílico e do álcool sinapílico. A lenhina presente nas gramíneas contém os três álcoois. [7]

O estudo da estrutura da lenhina tem sido extremamente difícil, devido ao facto de existirem muitos tipos de ligações no polímero. Estes tipos de ligações são entre carbono-carbono ou carbono-oxigénio-carbono, e podem envolver ambas o anel aromático e os três átomos de carbono na cadeia lateral. [7] Dos tipos de ligações

existentes na lenhina, destacam-se as ligações do tipo β -O-4, representando cerca de 50% nas resinosas e 60% nas folhosas. Além deste tipo de tipo de ligações, existem outros tipos de ligações, embora com uma frequência de ocorrência bem menor, entre as quais, ligações do tipo α -O-4, β -5 ou 5-5.^[7-8]

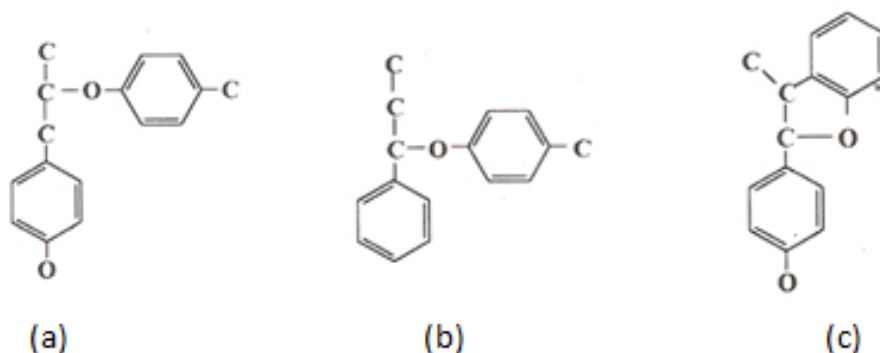


Figura 6 - Algumas ligações existentes na lenhina: (a) ligação β -O-4; (b) ligação α -O-4; (c) ligação β -5. (adaptado de ^[8])

O facto de a lenhina possuir uma estrutura bastante complexa (Figura 7) e de ter uma solubilidade bastante baixa na maioria dos solventes, faz com que seja a principal dificuldade, no processo de obtenção de pasta para papel. A deslenhificação é mesmo um dos passos mais complexos e dispendiosos no processo de produção de pasta.

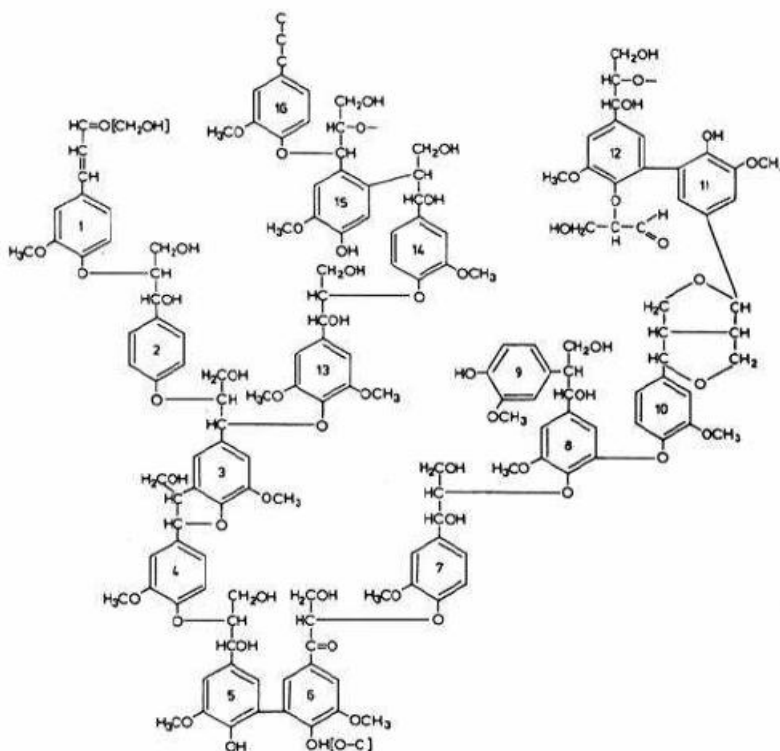


Figura 7 - Modelo proposto para lenhina de resinosas. (Adler, 1977)^[8]

1.2.4. Extractáveis

Os compostos extractáveis presentes na madeira apresentam uma enorme variedade de substâncias, embora apenas representem normalmente menos de 5% do peso da madeira. Estes compostos podem ser extraídos utilizando água ou solventes orgânicos como o etanol ou diclorometano. A proporção destes compostos varia de resinosas para folhosas e também entre espécies. Os extractáveis são constituintes da madeira não estruturais, constituídos quase exclusivamente por componentes extra celulares e de baixo peso molecular. Existem inúmeras famílias de extractáveis, no entanto, destacam-se os compostos terpénicos, os lípidos e os compostos fenólicos.^[7-8, 11]

Na Figura 8 encontram-se alguns exemplos de compostos extractáveis pertencentes a estas famílias já referidas.

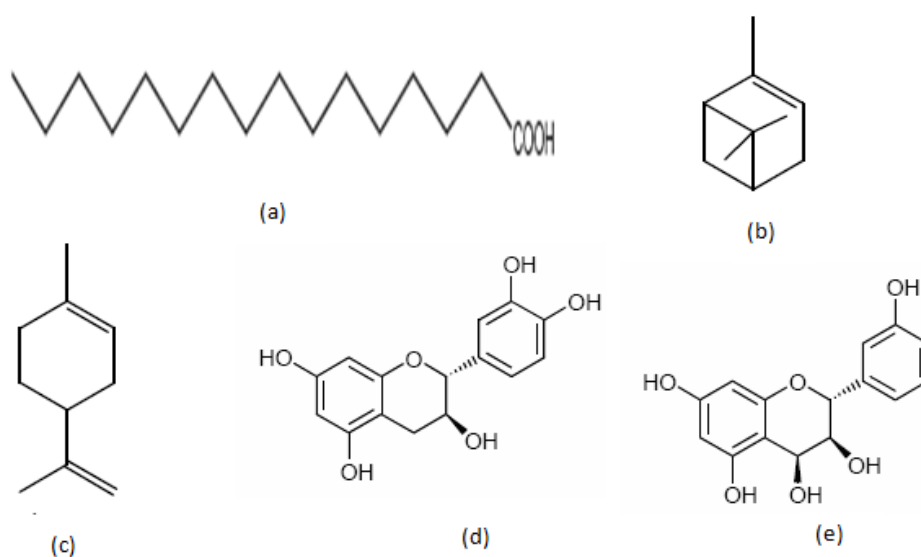


Figura 8 - Alguns compostos extractáveis; (a) Ácido Palmítico; (b) α -Pineno; (c) Limoneno; (d) Catequina; (e) Leucoantocianidina; (adaptado de ^[10]).

Os extractáveis, devido à sua enorme variabilidade, são frequentemente responsáveis por determinadas características da madeira, entre as quais, a cor (flavenóides e lenhanos), cheiro (terpenos), resistência natural ao apodrecimento (estilbenos), gosto e propriedades abrasivas.^[13]

1.3. Cozimento

O processo de cozimento tem como principal objectivo o isolamento das fibras celulósicas dos restantes componentes químicos, através da dissolução da lenhina e da hemicelulose. Este processo pode ser realizado através de processos químicos, mecânicos, ou uma combinação de ambos. Em termos comerciais as pastas resultantes podem ser agrupadas em pastas químicas, semiquímicas, quimicomecânicas e mecânicas.^[8] O rendimento obtido em cada um destes tipos de pastas é distinto, como se pode verificar na tabela seguinte:

Tabela 2 - Tipos de pasta comerciais. (adaptado de ^[8])

Tipo de Pasta	Rendimento (% em madeira)
Química	35 - 65
Semiquímica	70 - 85
Quimicomecânica	85 - 95
Mecânica	93 - 97

Os processos que estão mais implementados e que predominam na indústria são os processos químicos. O objectivo dos processos químicos é degradar e dissolver a lenhina de forma a isolar as fibras celulósicas. São utilizados para isso produtos químicos apropriados, em soluções aquosas, sob condições de temperatura e pressão elevadas. No entanto, os processos químicos acabam por degradar e dissolver certas quantidades de celulose, pelo que o rendimento da pasta é menor relativamente aos processos mecânicos.^[8] Os dois principais processos químicos de cozimento são o processo kraft e o processo ao sulfito, embora o processo kraft ocupe actualmente uma posição dominante em termos de implementação. No entanto, existe um outro método, o método organosolv, que embora seja mais recente que os anteriores, apresenta-se como um método bastante promissor.

1.3.1. Processo kraft

O processo kraft, também designado por processo ao sulfato, é o processo mais utilizado na indústria papelreira, pois apresenta uma série de vantagens relativamente aos restantes, entre as quais, um tempo de cozimento relativamente curto, elevada resistência das pastas obtidas, recuperação eficiente dos produtos químicos, obtenção de subprodutos comercialmente relevantes e ainda a vantagem de poder ser processada qualquer tipo de madeira. ^[17] No entanto, este processo apresenta também desvantagens, entre as quais, a dificuldade em branquear as pastas relativamente ao processo ao sulfito, os baixos rendimentos obtidos devido às perdas de polissacarídeos, e também, o facto de produzir emissões com odor bastante desagradável. ^[18]

O processo kraft é realizado em meio alcalino, com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S), designada por licor branco. Os elementos activos no licor de cozimento são o ião hidroxilo (OH⁻) e o ião hidrossulfureto (SH⁻), operando a uma temperatura entre os 170 e 180°C, um pH entre os 12 e 14 e com um tempo do processamento entre duas a três horas. ^[11, 19]

As reacções seguintes, traduzem os equilíbrios envolvidos no licor de cozimento:



De forma a padronizar e uniformizar a utilização de licor branco, são utilizados parâmetros e terminologia específica que permitem, por exemplo, quantificar e calcular as unidades de sódio equivalentes: (adaptado de ^[8])

Alcali activo (AA): [NaOH + Na₂S] , g/L

Alcali efectivo (AE): [NaOH + $\frac{1}{2}$ Na₂S] , g/L

Sulfidez ou índice de sulfureto (S): [Na₂S] / [NaOH + Na₂S] , %

Hidromódulo: V(licor, L) / m (madeira, Kg)

Consistência: m (pasta seca, Kg) / m (suspensão, Kg)

Durante o processo de cozimento ocorrem várias reacções. Idealmente, apenas a lenhina deveria ser dissolvida, mas não é isso que acontece. Quer a celulose, como a

hemicelulose reagem durante o processo de cozimento, o que obviamente é indesejado. [11]

A despolimerização da lenhina depende da clivagem das ligações éter, uma vez que as ligações carbono-carbono são bastante estáveis. Essencialmente, a lenhina presente na madeira, é fragmentada em segmentos mais pequenos através da acção dos iões hidroxilo (OH^-) e hidrosulfureto (SH^-) presentes no licor de cozimento. [20] As reacções mais comuns são essencialmente as clivagens das ligações α -O-R, β -O-4 e ainda reacções de condensação. Na clivagem da ligação β -O-4, o tipo de ligação maioritária na lenhina, a posição mais susceptível de sofrer ataque nucleofílico é o grupo hidroxilo fenólico. Após este ataque, o ião fenóxido gerado é capaz de eliminar o grupo alcoxi do carbono α e sofrer ataque nucleofílico no mesmo átomo por um ião OH^- ou HS^- . Segue-se a formação de um anel epóxido e a clivagem da ligação β -O-4 em unidades eterificadas. [7, 18]

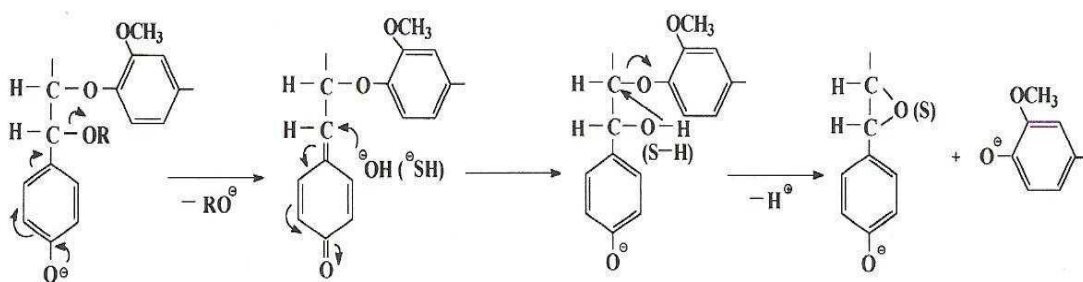


Figura 9 - Mecanismo da reacção de clivagem de ligações β -O-4 da lenhina durante o processo kraft. [18]

Como já foi referido, durante o cozimento, quer a hemicelulose, quer a celulose reagem com iões hidroxilo. A celulose dissolvida durante o processo kraft pode chegar a 10%-15%. [21] Os grupos acetil das hemiceluloses são hidrolisados logo no início do processo de cozimento. Nos estágios iniciais, as cadeias de polissacarídeos podem sofrer o designado peeling primário, que consiste na perda do grupo terminal da cadeia. Pode também ocorrer hidrólise aleatória das ligações glicosídicas, a altas temperaturas, formando assim novos grupos terminais originando assim uma degradação adicional, designado por peeling secundário. Estas reacções são interrompidas devido a uma outra reacção competitiva, designada por “reacção stopping”. [8, 11]

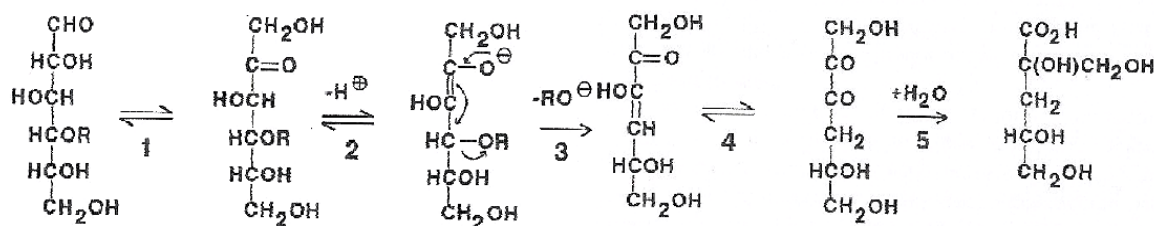


Figura 10 - Mecanismo de degradação alcalina (“peeling”). (adaptado de ^[8])

Com as reacções dos polissacarídeos, obviamente o rendimento deste processo baixa, no entanto, são as hemiceluloses que sofrem uma degradação em maior extensão, devido ao seu menor grau de polimerização e também devido à sua estrutura amorfa, contrariamente à celulose. ^[8]

1.3.2. Processo ao sulfito

O processo ao sulfito teve no início do século XX um papel bastante significativo na produção de pastas químicas, no entanto, com o crescimento da utilização do processo kraft, a sua utilização foi entrando em declínio. ^[22]

Relativamente ao processo kraft, o processo ao sulfito, possibilita um maior rendimento, associado a um menor custo dos produtos químicos utilizados no cozimento, além de permitir obter um maior brilho nas pastas produzidas antes do branqueamento, o que origina que o branqueamento seja mais facilitado. No entanto, este processo apresenta duas desvantagens: apenas pode ser aplicado a um número limitado de espécies e as pastas produzidas são claramente mais fracas em termos mecânicos, quando comparadas com as pastas obtidas pelo processo kraft. ^[22]

O processo ao sulfito utiliza vários sais de ácido sulfuroso (H_2SO_3), para solubilizar e extrair a lenhina da madeira, através da formação de grupos funcionais de sulfonato, solúveis no licor de cozimento e que permitem que a lenhina seja removida sem que sofra degradação. Os sais utilizados resultam, dependendo do pH, da combinação dos iões sulfito (SO_3^{2-}) ou bissulfito (HSO_3^-), com iões de sódio, cálcio, amónio ou magnésio, como se pode verificar na Tabela 3.

Tabela 3 - Métodos e condições do processo ao sulfito. ^[8]

Method	pH range	"Base" alternatives	Active reagents	Max. temp. (°C)	Time at max. temp (hr)	Softwood pulp yield (%)
Acid (bi)sulfite	1-2	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , H ⁺	125-145	3-7	45-55
Bisulfite	3-5	Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , H ⁺	150-170	1-3	50-65
Two-stage sulfite (Stora type)						
Stage 1	6-8	Na ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	135-145	2-6	50-60
Stage 2	1-2	Na ⁺	HSO ₃ ⁻ , H ⁺	125-140	2-4	
Three-stage sulfite (Sivola type)						
Stage 1	6-8	Na ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	120-140	2-3	35-45
Stage 2	1-2	Na ⁺	HSO ₃ ⁻ , H ⁺	135-145	3-5	
Stage 3	6-10	Na ⁺	HO ⁻	160-180	2-3	
Neutral sulfite (NSSC)	6-9	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	160-180	0.25-3	75-90 ^a
Alkaline sulfite ^b	9-13	Na ⁺	SO ₃ ²⁻ , HO ⁻	160-180	3-5	45-60

Tendo em conta o pH inicial, este processo pode ser dividido em quatro variantes: sulfito ácido, bissulfito, sulfito neutro e sulfito alcalino, tendo todos eles características diferentes. (Tabela 3)

No processo ao sulfito, tal como no processo kraft ocorrem várias reacções envolvendo quer a lenhina, quer os polissacarídeos, entre as quais, a sulfonação e a hidrólise. Ambas as reacções são responsáveis pela deslenhificação no processo ao sulfito. A sulfonação origina a formação de grupos ácidos sulfónicos hidrofílicos na lenhina, que tem natureza hidrofóbica, enquanto a hidrólise quebra as ligações éter, provocando a redução do peso molecular e a criação de novos grupos hidroxilos fenólicos livres, aumentando assim a solubilidade da lenhina. ^[8]

Além da deslenhificação, o facto de as ligações glicosídicas serem susceptíveis à hidrólise ácida, faz com que a despolimerização dos polissacarídeos não possa ser evitada, durante o processo ao sulfito. No entanto, como no processo kraft, são as hemiceluloses que são despolimerizadas numa maior extensão, devido à sua estrutura amorfa, menos resistente, contrariamente à celulose que possui uma estrutura cristalina.

[8]

1.3.3. Processo organosolv

O processo kraft e o processo ao sulfito são sem dúvida, processos bem estabelecidos e com resultados bastantes satisfatórios. No entanto, estes processos apresentam algumas desvantagens, nomeadamente a significativa poluição do meio ambiente, o uso limitado de matérias-primas, e os altos custos das instalações fabris. ^[23]

O método organosolv surge como processo alternativo aos anteriores, uma vez que pode resolver os problemas de poluição e utilizar uma gama bastante mais alargada de matérias-primas. ^[23] Este método utiliza como solventes compostos orgânicos, que podem ser facilmente recuperados juntamente com a lenhina dissolvida, utilizando para isso processos de destilação, precipitação e centrifugação. ^[1] Estes processos são muito mais simples que os processos de recuperação dos métodos anteriores, kraft e sulfito, além de que, são economicamente mais favoráveis. ^[24] O método organosolv é tradicionalmente dividido em três grupos: processos que usam catalisadores ácidos, processos que usam catalisadores básicos e processos autocatalíticos. ^[23, 25] No entanto, a catálise mineral pode criar problemas ao nível da regeneração dos produtos químicos, corrosão nos equipamentos e complicação no isolamento da pasta relativamente aos subprodutos. ^[23] O processo organosolv autocatalítico não utiliza aditivos minerais, no entanto, opera a temperaturas e pressões elevadas precisando assim de equipamentos especiais, além de apenas poder ser aplicado as pastas de folhosas. ^[23]

Na última década surgiu uma nova variante do processo organosolv, totalmente livre de produtos químicos ácidos ou básicos. Este método é designado por processo organosolv-oxigénio e proporciona bons rendimentos ($> 50\%$)^[1], utilizando o oxigénio como agente deslenhificante e solventes orgânicos como meio, sem adição de aditivos minerais. ^[23] A deslenhificação recorrendo ao método organosolv-oxigénio pode ser realizada em meio não aquoso, utilizando solventes orgânicos puros, ou então em meio aquoso, com solventes orgânicos e água. ^[23]

A utilização de solventes orgânicos puros favorece uma maior selectividade na oxidação da lenhina relativamente ao meio aquoso. A natureza do solvente utilizado influencia de forma considerável a deslenhificação, a taxa de oxidação é muito maior em solventes próticos do que em solventes apróticos. Este facto mostra a importância das interações intermoleculares, nomeadamente as ligações de hidrogénio durante a oxidação em solventes próticos. Por outro lado, em solventes apróticos as ligações de

hidrogénio entre o solvente e o substrato assumem uma menor importância, sendo a oxidação da lenhina fortemente dependente da polaridade do solvente. ^[23]

Ao utilizarmos solventes orgânicos puros temos uma boa selectividade, no entanto, a velocidade do processo é lenta, além da remoção de lenhina não ser suficientemente eficaz. A adição de água no meio reaccional faz aumentar a taxa de remoção da lenhina, sendo que, a deslenhificação atinge um limite a uma determinada concentração de água, dependendo da natureza do solvente. O papel da água neste processo será o intumescimento da madeira, de forma a facilitar os processos de transferência de massa, além da água desempenhar um papel importante no mecanismo de destruição da lenhina, influenciar o tipo e extensão das reacções de condensação e na solubilidade da lenhina oxidada. ^[23-24]

Como nos processos anteriores, no processo organosolv-oxigénio, ocorrem várias reacções, nomeadamente de deslenhificação e de degradação de polissacarídeos.

As unidades estruturais activas no processo de deslenhificação são essencialmente aquelas que contêm grupos fenólicos livres e hidroxilos benzílicos. A reactividade das unidades de lenhina fenólica contendo hidróxilos benzílicos é cerca de 5 vezes maior que as unidades estruturais de lenhina não fenólica. Por exemplo, estruturas do tipo fenilcoumarano e aril-glicerol- β -aril-éter são convertidas em estruturas do tipo estilbeno e enol-éter, respectivamente. Estas estruturas são oxidadas mais rapidamente do que as estruturas originais correspondentes presentes na madeira, devido a terem um menor potencial de ionização. As estruturas do tipo fenilcoumarano são mais reactivas do que as estruturas aril-glicerol- β -aril-éter. A clivagem oxidativa da ligação C_{α} - C_{β} constitui a principal contribuição para a deslenhificação. ^[23]

Nas unidades estruturais com hidroxilo fenólicos livres, os mecanismos de oxidação implicam a abertura do anel aromático através do ácido mucônico. Nas unidades estruturais de lenhina eterificada, a forma mais provável de oxidação é a formação de α -alcoxibenzilperóxidos, seguido da sua decomposição. ^[23]

As reacções de auto-oxidação da lenhina retardam a taxa de deslenhificação total devido à concorrência de reacções de acoplamento de radicais. O acoplamento da forma mesórica do radical fenoxilo, que surge a partir da oxidação radical da lenhina, determina, em grande medida, a extensão da “condensação” da lenhina durante o cozimento. Este tipo de “condensação” da lenhina é especialmente significativo em meio aquoso e diminui com o aumento da percentagem de solventes orgânicos. ^[23]

A degradação de polissacarídeos é uma das desvantagens do processo oxigénio-organosolv. O grau de polimerização das pastas oxigénio-organosolv é quase duas vezes inferior ao verificado, por exemplo, nas pastas kraft. Esta despolimerização ocorre nos momentos iniciais do cozimento, antes do ponto de separação das fibras, o que explica a menor resistência mecânica destas pastas. As duas principais razões para esta destruição são as clivagens ácidas catalisadas das ligações glicosídicas e a destruição oxidativa com o oxigénio, sendo que, a clivagem ácida catalisada das ligações glicosídicas é o principal factor de despolimerização. ^[23]

1.4. Isolamento da Lenhina

Um dos problemas e dos desafios mais importantes no estudo da estrutura da lenhina tem sido o isolamento da lenhina de pastas celulósicas ou da madeira, de forma a manter a sua estrutura quimicamente inalterada. ^[26] O isolamento da lenhina pode ser dividido, em certa medida, em duas categorias de lenhinas: a *lenhina técnica*, que resulta de processos industriais de transformação da madeira em pasta para papel, lenhina que resulta dos processos de cozimento, lenhinas kraft, lenhosulfanatos (processo ao sulfito) e lenhinas organosolv e ainda, *lenhina analítica* que é uma lenhina extraída do material lenhocelulósico para fins analíticos, havendo um compromisso entre o rendimento e o grau de preservação da estrutura da lenhina.

Os métodos que irão ser abordados neste ponto serão os métodos analíticos, uma vez que os processos de obtenção das lenhinas técnicas, processos de cozimento, foram abordados no ponto anterior.

A extracção e o isolamento da lenhina podem ser realizados de forma que a lenhina obtida seja um resíduo insolúvel após a hidrólise e dissolução dos polissacarídeos, ou alternativamente, a lenhina pode ser isolada através de métodos, pelos quais, ou é dissolvida ou forma derivados solúveis. ^[8, 22, 27-28]

O método de isolamento da lenhina mais comum, é o método de Klason, que se baseia na hidrólise dos polissacarídeos utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) com uma concentração de 72% na etapa inicial, seguido de etapas com diluição da concentração para se obter a hidrólise completa dos polissacarídeos. Este método degrada e solubiliza os polissacarídeos através do ataque do ácido sulfúrico, obtendo-se assim um resíduo sólido designado por lenhina Klason. No entanto, há uma parte da lenhina que é

solubilizada e quantificada por técnicas fotométricas. A esta lenhina designa-se lenhina solúvel, sendo que a lenhina total determina-se com a soma desta, com a lenhina insolúvel. ^[16, 22, 27] Este método é relativamente simples e obtém rendimentos bastantes elevados, o que faz com que seja amplamente utilizado em determinações quantitativas do teor de lenhina. ^[10] Podem ser utilizados outros ácidos para hidrolisar e solubilizar os polissacarídeos, como por exemplo o ácido clorídrico (HCl), sendo a lenhina obtida designada lenhina Willstätter. O procedimento consiste na utilização de uma solução super concentrada de HCl a temperaturas baixas durante várias horas. ^[22]

Estes métodos, no entanto, apresentam uma desvantagem que consiste no facto da estrutura e das propriedades da lenhina serem modificadas de forma considerável durante a hidrólise, fazendo com que estas lenhinas não sejam utilizadas para determinação da sua estrutura, sendo porém aplicadas na estimativa do conteúdo de lenhina na madeira. ^[27]

Por outro lado, os métodos de isolamento da lenhina que envolvem a sua dissolução, deixando os polissacarídeos e alguma lenhina insolúvel como resíduo, têm a vantagem da lenhina não sofrer mudanças estruturais tão drásticas durante o seu isolamento. No entanto os rendimentos são geralmente mais baixos, na ordem de $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ do teor total de lenhina. ^[22]

Uma das lenhinas obtidas por estes métodos é a lenhina dioxano. Esta lenhina é obtida tratando o material lenhocelulósico com uma solução aquosa de dioxano e ácido clorídrico sob uma atmosfera de azoto. O dioxano é um bom solvente devido ao seu parâmetro de solubilidade, pois é próximo do valor óptimo para preparações de lenhinas isoladas. Este método é bastante utilizado, pois estas lenhinas geralmente apresentam um baixo teor de polissacarídeos, além de permitir obter fracções de lenhina com elevado rendimento em tempos relativamente curtos. ^[10]

Um outro método bastante utilizado para o isolamento da lenhina envolve a moagem, a trituração da matéria vegetal, seguido de uma extracção com dioxano aquoso. A amostra triturada deve estar embebida num líquido que não permita o intumescimento, como por exemplo o tolueno, ou então deverá estar seca. A lenhina resultante designa-se por “milled wood lignin” (MWL), lenhina de madeira moída, ou lenhina de Björkman. ^[14-15] A lenhina MWL é considerada a lenhina mais representativa da lenhina original, sendo largamente utilizada em estudos de caracterização da lenhina.

Além disso, estas lenhinas geralmente possuem uma quantidade muito baixa de polissacarídeos.^[10]

O isolamento da lenhina pode também ser efectuado através da utilização de enzimas que degradam celulose, celulasas, utilizando para isso amostras previamente moídas. Pode por isso, ser um método complementar ao anteriormente referido, permitindo aumentar o seu rendimento. As enzimas atacam somente os polissacarídeos, propiciando uma hidrólise enzimática destes. Depois deste tratamento o material é submetido à extracção com solventes, isolando a lenhina.^[14] Esta lenhina designa-se por “cellulolytic enzyme lignin” (CEL), no entanto, este método pode ser bastante demoroso.^[15]

Um outro método, é o método que permite obter a designada lenhina de Brauns, que utiliza também a madeira moída, em que a extracção é feita com éter, seguindo-se uma extracção com água fria e depois com etanol a 95%. Nesta última extracção, a lenhina é precipitada pela adição de H₂O. A purificação final consiste na dissolução do precipitado em dioxano e na reprecipitação por adição de éter etílico. O rendimento desta lenhina é muito baixo, representando de 2 a 4% da lenhina total presente na madeira.^[22, 28]

Existe portanto, um leque variado de formas de isolar a lenhina, devendo ser seleccionado o mais adequado, em concordância com o objectivo pretendido.

1.5. Aplicações da lenhina em formulações poliméricas

A lenhina, como já foi anteriormente referido, é um polímero bastante abundante na natureza. A lenhina, após o seu isolamento, nomeadamente na indústria papelreira, hidrólise e outras refinarias de biomassa, é encaminhada essencialmente para utilização como combustível. No entanto, procura-se cada vez mais formas alternativas de utilizar este recurso.^[3]

Uma das possíveis utilizações alternativas é o uso da lenhina em sínteses de novos materiais poliméricos. A lenhina é uma substância macromolecular bastante complexa caracterizada não apenas pelo facto de a sua estrutura reticulada poder variar consideravelmente na mesma espécie, mas também porque as inúmeras técnicas de

deslenhificação promovem fragmentos oligoméricos e poliméricos muito variados, quimicamente e topologicamente. ^[3]

A lenhina pode ser aplicada em formulações poliméricas de várias formas. Uma das formas em que a lenhina pode ser utilizada, é ser degradada em forma de monómeros de maneira a que seja envolvida em polimerizações com outros tipos de polímeros. Outra forma de utilização da lenhina é através da sua modificação química de forma a introduzir grupos reactivos de maneira a reagir com a própria lenhina ou então com outros polímeros. A lenhina pode ainda ser aplicada em formulações poliméricas, sendo adicionada a outros polímeros previamente modificados de forma a reagirem com a lenhina. ^[2-3]

Estas características permitem fazer um bom uso da lenhina como macromonómero, baseado nas reacções de condensação dos grupos OH, com isocianatos, ou seja, síntese de poliuretanos. ^[3] A sequência da preparação dos poliuretanos é descrita em seguida.

A lenhina, depois de ser modificada quimicamente, nomeadamente depois de ser oxidada, deve estar sob a forma de um pó bastante fino, sendo adicionada ao isocianato utilizado, num reactor de vidro, com uma boa agitação e sob uma atmosfera de azoto. A mistura deve ser agitada cerca de 30-40 minutos a uma temperatura de 40°C, até se obter uma solução viscosa homogénea. Depois de se obter uma solução homogénea, aumenta-se a temperatura para 60°C durante cerca de 20 minutos, adicionando finalmente o catalisador (dilaurato de dibutilestanho) com uma concentração de 2% (w/w). A agitação é interrompida quando a viscosidade da mistura se torna demasiado alta, sendo o sistema mantido a 60°C durante um período de 8 horas. ^[3]

Os poliuretanos obtidos são posteriormente extraídos com diclorometano, durante aproximadamente 12 horas, de forma a eliminar produtos eventualmente não ligados, calculando-se o rendimento posteriormente. ^[3]

Os poliuretanos são portanto um material polimérico que incorpora a lenhina, sendo uma alternativa viável a utilização da lenhina enquanto subproduto, pois apresentam propriedades bastantes interessantes.

1.6. Sensores

É cada vez mais uma necessidade e um desejo da sociedade actual monitorizar todos os aspectos do ambiente que a rodeia, em tempo real e de forma bastante precisa, devido a diversos factores, entre os quais, a preocupação crescente com a poluição, a saúde e a segurança. Existe também o desejo de determinar determinados contaminantes e analitos em níveis cada vez mais baixos, sendo mesmo um dos objectivos da química analítica actual baixar esses limites de detecção, bem como melhorar a exactidão e precisão desses limites. A evolução tecnológica tem permitido que a instrumentação em química analítica se tenha tornado cada vez mais sofisticada, evoluindo no sentido de satisfazer estes mesmos objectivos. ^[29]

A detecção, por exemplo, de espécies químicas, pode ser feita por meio de sensores, constituindo-se hoje uma das áreas mais investigadas, devido ao seu enorme potencial de aplicações. ^[30]

Os sensores podem ser categorizados em dois grupos principais, sensores físicos, que são sensíveis a parâmetros físicos, como a temperatura, pressão, campos magnéticos, e sensores químicos que transformam a informação química (i.e. concentração de um composto específico) num sinal analítico. ^[29] De referir que, no pontos seguintes irão apenas ser abordados os sensores químicos.

1.6.1. Sensores Químicos

1.6.1.1. Definições

Um sensor químico é um dispositivo que responde a uma substância particular, através de uma reacção química, tendo como objectivo a determinação qualitativa ou quantitativa de um determinado analito, transformando essa informação química, num sinal analiticamente utilizável. O termo analito é usado em química analítica para definir a espécie que está a ser analisada na amostra. ^[29, 31]

Os sensores químicos são constituídos por duas unidades básicas funcionais, o receptor e o transdutor. Alguns sensores podem ainda incluir um separador destas unidades, por exemplo, uma membrana. ^[31]

No receptor a informação química, que pode assumir várias formas, é transformada numa forma de energia, a qual possa ser medida pelo transdutor. O receptor pode ser baseado em vários princípios, entre os quais: ^[29]

- *físicos*, onde não ocorre reacção química, como por exemplo, medição de absorvância, condutividade, temperatura e transferência de massa.

- *químicos*, nos quais ocorre reacção química com a participação do analito, dando origem ao sinal analítico.

- *bioquímicos*, onde um processo bioquímico é a fonte do sinal analítico.

O transdutor é um dispositivo que é capaz de transformar a energia com a informação química da amostra num sinal analiticamente útil. O transdutor não apresenta, como tal, selectividade. ^[29]

Em baixo encontra-se uma representação esquemática de um sensor químico, onde se pode ver o receptor (elemento biológico), o transdutor, além da representação do analito e do processador de sinal.

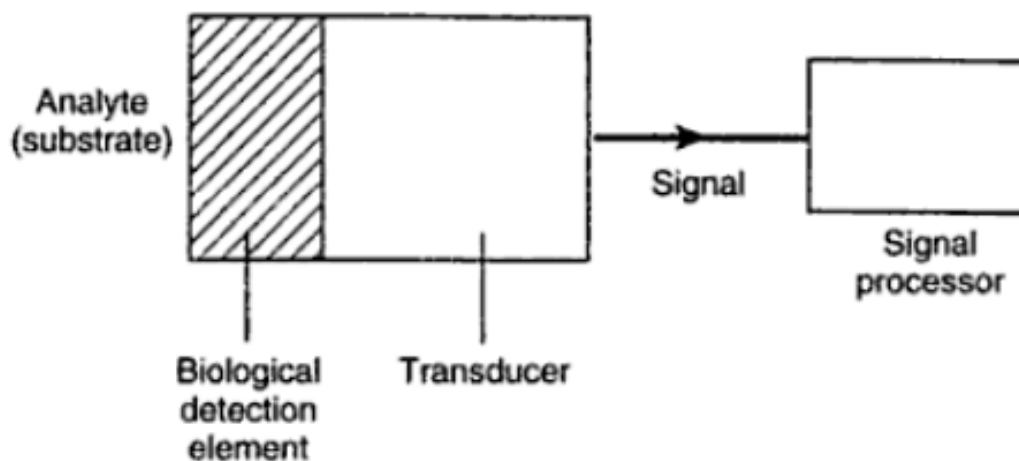


Figura 11 – Representação de um sensor químico (biosensor). ^[32]

1.6.1.2. Classificação

Os sensores químicos podem ser classificados de acordo com o tipo e o princípio do transdutor. Em seguida estão descritos os principais grupos de sensores químicos, sendo que esta é uma das muitas possíveis classificações.

- *Electroquímicos*: estes dispositivos transformam o efeito da interacção analito-eléctrodo num sinal analiticamente utilizável. Este grupo inclui os sensores potenciométricos (eléctrodo de ião selectivo), sensores voltamétricos/amperométricos e sensores de gás potenciométricos com electrólitos sólidos. ^[29, 31]
- *Sensores ópticos*: estes sensores detectam alterações de fenómenos ópticos, que resultam da interacção do analito com o receptor. Medições de absorvância, reflectância e luminescência são utilizadas em diferentes tipos de sensores ópticos. ^[29, 31]
- *Sensores de massa*: estes dispositivos detectam a variação de massa, especialmente na superfície de um material de suporte. Esta variação de massa é devido à acumulação do analito. Os sensores de massa utilizam normalmente dispositivos que usam o efeito piezoeléctrico e também dispositivos de ondas acústicas de superfície. ^[29, 31]
- *Sensores termométricos ou de calor*: estes sensores são baseados na medição dos efeitos do calor de reacções químicas específicas ou adsorção nas quais envolva o analito, que pode ser monitorizado com um transdutor como um termistor ou um termómetro de platina. Os sensores de gases inflamáveis utilizam este princípio. ^[29, 31]

Os biosensores não estão presentes em nenhum grupo em particular, uma vez que o processo onde eles são baseados é, em geral, comum aos sensores químicos. Os biosensores podem ser diferenciados de acordo com os elementos biológicos utilizados como receptor em cada sensor. Os receptores podem ser organismos, tecidos, células, organelos, membranas, enzimas, anticorpos, biopolímeros. ^[31]

1.6.1.3. Sensores Potenciométricos

Os sensores potenciométricos ou eléctrodos selectivos a iões (ISEs) são um grupo bastante importante dos sensores electroquímicos. Estes sensores são caracterizados pelo seu tamanho pequeno, portabilidade, baixo consumo energético e baixo custo, que os tornam bastantes atractivos para aplicações práticas. ^[33] Analisando o desenvolvimento da química analítica, verifica-se que os sensores electroquímicos são

a classe de sensores químicos que representam um maior crescimento. Estes tipos de sensores lideram no que diz respeito a aplicações comerciais, como por exemplo, na área de análises clínicas, industriais, agrícolas e ambientais. ^[34]

O eléctrodo selectivo a iões é um eléctrodo indicador capaz de medir selectivamente a actividade de uma espécie iónica em particular. Na configuração clássica, estes eléctrodos são baseados principalmente em dispositivos com membranas, que separam a amostra em que se encontra inserido, do interior do eléctrodo. A medição da potenciometria é feita através de dois eléctrodos, sob condições de corrente nula. Um desses eléctrodos é designado por eléctrodo indicador, cujo potencial é medido no meio em que está inserido e cuja concentração queremos determinar. O segundo eléctrodo é o eléctrodo de referência, cujo potencial é fixado por uma solução contendo o ião com actividade constante e com uma concentração conhecida. Como o potencial do eléctrodo de referência é constante, o valor da diferença de potencial está relacionada com a concentração dos iões dissolvidos. ^[34]

Ao longo dos anos tem sido proposto uma grande quantidade de materiais, para a constituição das membranas, no entanto, actualmente há um grande interesse em membranas compostas por materiais poliméricos, devido, por exemplo, à sua selectividade. ^[35]

Existem quatro categorias principais de membranas utilizadas nos sensores químicos potenciométricos. As membranas de vidro são provavelmente as mais conhecidas. Estas membranas são selectivas, por exemplo, a iões como o H^+ , Na^+ , e NH_4^+ . Outro tipo de membranas são as membranas com sais inorgânicos insolúveis. Este tipo de membranas consiste numa secção de um monocristal de um sal inorgânico como o LaF_3 ou num disco de pó prensado de um sal inorgânico, ou em misturas de sais como $Ag_2S/AgCl$. Os sensores selectivos a fluoreto, iões halogénicos e metais de transição ($Hg(II)$, Cu , Pb , Cd) foram desenvolvidos baseados nestes materiais. O grupo mais amplo destes materiais sensoriais é os polímeros orgânicos, maioritariamente à base de cloreto de polivinila, dopados pelos ionóforos que reagem com o analito, definindo a sensibilidade e selectividade do sensor. ^[29]

A potenciometria baseia-se na medida da força electromotriz de uma célula galvânica constituída por dois eléctrodos, como anteriormente foi referido, o eléctrodo de referência e o eléctrodo indicador e por uma solução analisada. A potenciometria não é mais que uma aplicação directa da equação de Nerst. A força electromotriz desta célula galvânica pode ser descrita pela equação de Nerst:

$$Emf = K + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i (aq), \quad (3)$$

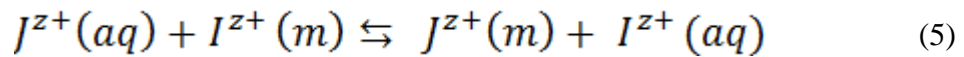
onde Emf é a força electromotriz, K é uma constante da potencial contribuição que muitas vezes inclui o potencial de junção líquida no eléctrodo de referência, a_i é a actividade do ião i com carga z, R, T e F são a constante de gás, a temperatura absoluta e a constante de Faraday, respectivamente. ^[36]

A selectividade é uma característica importante do sensor potenciométrico. A selectividade pode ser definida como a selectividade termodinâmica de permuta iónica da membrana, e é descrita pelo coeficiente de selectividade potenciométrica, K_{IJ}^{pot} . O índice I refere-se ao ião primário (analito) e o índice J refere-se ao ião interferente. Pequenos valores do coeficiente de selectividade traduzem uma maior selectividade para I. ^[37]

O coeficiente de selectividade pode ser directamente relacionado com a constante de permuta iónica e as constantes de formação de complexos ião-ionóforo e por vezes também à concentração das membranas. Para iões I e J que possuem a mesma carga z e formam complexos fortes com um receptor L, não carregado na mesma estequiometria, o coeficiente de selectividade é descrito pela equação seguinte: ^[37]

$$K_{IJ}^{pot} = K_{IJ} \frac{\beta_{JL}}{\beta_{IL}}, \quad (4)$$

onde K_{IJ} é a constante de permuta iónica para iões não complexados na fase aquosa (aq) e na fase de membrana (m) (Eq. 5), β_{JL} e β_{IL} são as constantes totais de formação dos complexos indicados na fase de membrana. ^[37]



As moléculas do hospedeiro (ionóforos) devem ligar muito mais fortemente para os iões primários do que para os iões interferentes para dar um padrão, que se desvie significativamente de uma membrana de permuta iónica, cuja selectividade é dada por K_{IJ} sozinho. ^[37]

O coeficiente de selectividade pode ser determinado experimentalmente através de curvas de calibração para cada um dos iões de interesse. Para a medição do ião primário, a relação entre a força electromotriz e a actividade do ião vem,

$$EMF = E_I^o + \frac{2,303 RT}{z F} \log a_I \quad (6)$$

E_I^o bem como E_J^o obtido analogamente, para o ião interferente, são usados para determinar o coeficiente de selectividade. (eq. 7).

$$\log K_{IJ}^{pot} = \frac{z F}{2,303 RT} (E_J^o - E_I^o) \quad (7)$$

Se o fluxo de iões são irrelevantes e os dois iões I e J tem a mesma carga, pode-se esperar que a EMF para a solução contendo ambos iões, siga a equação de Nicolsky. (eq.8)

$$EMF = E_I^o + \frac{2,303 RT}{z F} \log(a_I + K_{IJ}^{pot} a_J) \quad (8)$$

Neste caso, o significado do coeficiente de selectividade é aparente como o factor de ponderação para o ião interferente. Em casos onde os dois iões têm carga diferente ou o fluxo de iões são relevantes, a função resposta é descrita por uma equação bem mais complexa. ^[37]

1.7. Polímeros Condutores

Os polímeros condutores são uma classe de materiais bastante promissora pois possuem propriedades, quer de polímeros orgânicos, quer de condutores inorgânicos ou semicondutores. Estes materiais têm despertado grande interesse científico e tecnológico nos últimos anos, devido às suas inúmeras aplicações proporcionadas pela sua resistência mecânica e processabilidade, característica dos polímeros convencionais, combinada com o comportamento eléctrico e óptico característico de metais e semicondutores. [4, 38]

Existem vários tipos de polímeros condutores, entre os quais polímeros redox, que se caracterizam por terem centros redox numa matriz electroinactiva, sendo a transferência de carga realizada através de um mecanismo que envolve o movimento electrónico de um sítio redox, para outro sítio redox. Existem também polímeros condutores compósitos, que são resultado da junção de polímeros condutores com polímeros convencionais, pois por vezes a processabilidade de alguns polímeros condutores é baixa. Desta forma estes materiais têm uma melhor processabilidade e resistência mecânica devido à presença destes polímeros convencionais. Um outro tipo de polímeros condutores, são os polímeros electrólitos que formam um sistema constituído por um polímero hospedeiro e um sal. O polímero hospedeiro permite a movimentação dos iões, favorecendo assim condutividade iónica. Além destes tipos de polímeros condutores já mencionados, existem os polímeros conjugados dopados, que são a classe de polímeros condutores mais utilizada em aplicações sensoriais. [39-40]

A dopagem em polímeros condutores envolve a introdução de grandes quantidades de dadores ou aceitadores. A presença de uma quantidade tão grande de dopante e de alterações estruturais do polímero resulta num material, que é significativamente diferente do material não dopado. [41] A dopagem envolve oxidação ou redução do polímero. A oxidação remove electrões e produz um polímero positivamente carregado, sendo descrita como “dopagem-p”. De forma similar, a redução produz um polímero carregado negativamente sendo conhecida por “dopagem-n”. O processo de dopagem electroquímica é muito semelhante com o processo de dopagem química, com excepção da força directriz que é promovida por uma fonte eléctrica externa. [41]

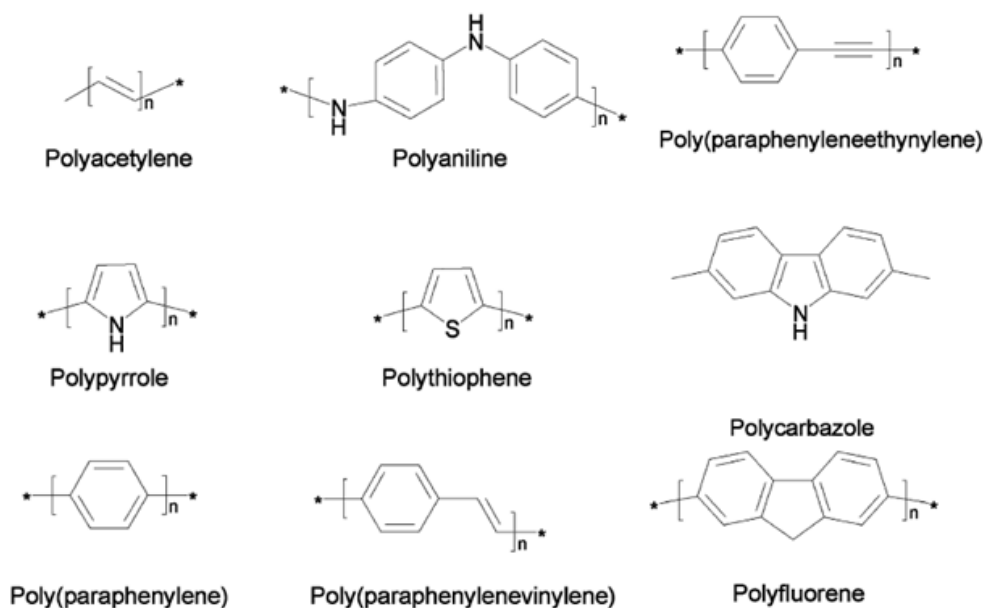


Figura 12 - Principais classes de polímeros condutores

Têm sido descritos na literatura alguns trabalhos que utilizam polímeros condutores em sistemas sensoriais, como por exemplo, a utilização do cloreto num eléctrodo ião-selectivo preparado por polimerização do polipirrol em LiCl. A polimerização foi feita pela ciclagem de potencial sobre um eléctrodo de carbono vítreo. Este eléctrodo revelou como principais interferentes o formiato e o nitrato. ^[42] Lu *et al* prepararam também um eléctrodo utilizando o procedimento anterior, mas com perclorato. Após a polimerização, o eléctrodo foi exposto a diferentes tempos e concentrações do analito, tendo sido obtido um coeficiente nernstiano de 54 mV/década para o perclorato. ^[42] Um outro exemplo foi a preparação de um sensor potenciométrico por Tanigushi *et al* para a imunoglobulina pela polimerização de pirrol na presença de glutaraldeído e $(Bu)_4NBF_4$ sobre um eléctrodo de platina. ^[42]

Os polímeros condutores são portanto, materiais bastante interessantes em aplicações sensoriais, nomeadamente em sensores potenciométricos, pois os polímeros condutores podem formar um contacto ohmico com materiais como o carbono, ouro ou platina, podem ser electrodepositados em condutores electrónicos por polimerização electroquímica com uma grande variedade de monómeros, alguns polímeros condutores são solúveis e podem ser depositados da solução e possuem condutividade electrónica e/ou iónica, permitindo serem utilizados como transdutores de ião-electrão, pelo que, podem ser utilizados na fabricação de sensores potenciométricos de contacto interno sólido. ^[43]

1.8. Sensores químicos baseados em lenhina

A aplicação da lenhina em aplicações sensoriais tem sido até esta altura relativamente limitada. No entanto, existem alguns trabalhos publicados que utilizam a lenhina em sistemas sensoriais, em aplicações relacionadas com detecção de substâncias húmicas e detecção de iões de metais pesados presentes nos solos.

Basicamente, a lenhina é utilizada em sensores feitos com filmes nanoestruturados, de forma a actuar como transdutor potencial em aplicações envolvendo a detecção de iões de metais pesados.

Um dos exemplos é a utilização da lenhina em sensores feitos com filmes nanoestruturados de poli (o-etoxianilina) (POEA), lenhina e substâncias húmicas, de forma a detectar pequenas concentrações de substâncias húmicas e Cu(II) em água. ^[44]

A lenhina pode também ser modificada de forma a ser utilizada em sensores, actuando como um polímero redox activo. A lenhina pode, por exemplo, ser modificada através da sua oxidação, sendo depois utilizada num eléctrodo de ouro como referenciado em ^[5]. Outros trabalhos utilizam a lenhina em filmes ultra finos servindo de transdutor na detecção de iões pesados como por exemplo, Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . ^[45]

A lenhina apesar de ser ainda um material pouco utilizado em aplicações sensoriais, tem um enorme potencial em termos de utilização em dispositivos sensoriais, devido às suas propriedades químicas, disponibilidade e baixo custo.

2. Procedimento Experimental

A componente experimental deste trabalho dividiu-se essencialmente em duas partes. A primeira parte consistiu na síntese do co-polímero, que teve como função incorporar a lenhina, formando assim uma matriz polimérica. Como foi referido anteriormente, a lenhina utilizada neste trabalho foi lenhina proveniente de três processos distintos de cozimento, o processo kraft, organosolv e o processo ao sulfito. A lenhina kraft, depois de ser previamente isolada do licor negro, foi modificada, através da sua oxidação com polioxometalato (POM). Como o poliuretano sintetizado inicialmente não revelou condutividade significativa, foram adicionados na formulação do poliuretano nanotubos de carbono, com o objectivo de conferir condutividade. No entanto, foram sintetizados poliuretanos para as diferentes lenhinas com nanotubos de carbono e sem nanotubos de carbono.

Após a síntese dos poliuretanos com lenhina incorporada, procedeu-se à caracterização deste material, realizando um conjunto de análises, nomeadamente, FTIR-ATR, TGA, DSC e AFM. Foi feita também uma análise através da microscopia electrónica de varrimento (SEM), a uma mistura de lenhina com nanotubos de carbono de forma a demonstrar a afinidade dos nanotubos de carbono com a lenhina e verificar a efectiva ligação entre estes dois compostos.

A segunda parte do trabalho experimental consistiu no teste de condutividade dos sensores potenciométricos, previamente revestidos com o poliuretano sintetizado com os três tipos de lenhina, a um conjunto de iões, de vários metais.

2.1. Oxidação da lenhina kraft

A oxidação da lenhina kraft isolada do licor de cozimento da madeira *Eucalyptus globulus*^[46] foi realizada num reactor PARR modelo 4843 (0.25 L) sob atmosfera de oxigénio a uma pressão de 5 bar e uma temperatura de 50°C, colocando cerca de 1,0 g de lenhina em 100 ml de solução 0,02M de POM ($\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$). A solução de POM foi preparada como descrito em^[47]. Após ocorrer a reacção, a lenhina foi isolada por centrifugação e lavada com água destilada até se obter um pH 4-5. A lenhina oxidada foi seca sob vácuo a temperatura ambiente.

2.2. Síntese do poliuretano com lenhina

A síntese do poliuretano foi realizada num reactor de vidro, com agitação, ligado a um banho termoestático de forma a proporcionar uma temperatura constante, sob atmosfera de azoto. Os reagentes utilizados foram a lenhina, poli(propileno glicol) 2,4-diisocianato (PPGDI) de tolileno terminado (Sigma-Aldrich), dilaurato de dibutilestanho (Sigma-Aldrich), e nano tubos de carbono (pureza >95%, Nanocyl-3150, com cumprimentos de 1–5 μm e diâmetros de 5–10 nm). A sequência de preparação dos poliuretanos foi adaptada de ^[3] e procedeu-se da forma seguinte:

Foram pesadas 500 mg de lenhina e 40 mg de nano tubos de carbono (nos copolímeros dopados), sendo posteriormente colocados num almofariz de Ágata, de forma a ficarem num pó fino, para assim se obter uma mistura homogénea. Em seguida foi adicionado à mistura preparada, 5 ml de (propileno glicol) 2,4-diisocianato de tolileno terminado, sendo esta mistura agitada cerca de 40 minutos a uma temperatura de 40°C, até se obter uma solução viscosa homogénea. Após a obtenção da homogeneidade da mistura, a temperatura foi aumentada para 60°C cerca de 20 minutos, sendo adicionado ao fim deste tempo, 0,1 ml de dilaurato de dibutilestanho, que tem a função de catalisador.

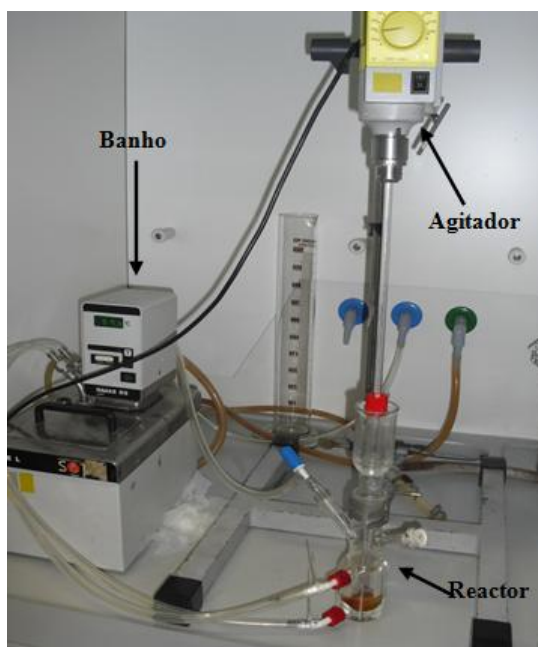


Figura 13 - Montagem experimental para a síntese do poliuretano.

A agitação foi parada 5 minutos depois da adição do catalisador, devido à viscosidade da mistura reaccional começar a tornar-se relativamente alta, sendo o poliuretano guardado a uma temperatura de 60°C durante um período de 4 horas.

Os poliuretanos obtidos foram depois sujeitos a uma extracção com água e com diclorometano, num soxlhet, durante 12 horas, de forma a eliminar qualquer produto que não estivesse ligado à matriz polimérica. Foram calculados os rendimentos, quer para a extracção com água, quer para a extracção com diclorometano, em relação ao polímero insolúvel, tendo sido obtido valores relativamente elevados, pelo que, os produtos removidos durante a extracção foram desprezados.

2.3. Caracterização dos poliuretanos sintetizados

2.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR)

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas e mais importantes na caracterização de materiais. Este método consiste em colocarmos uma amostra na trajectória da radiação na região do infravermelho a diferentes frequências. A absorção da radiação nesta região está relacionada com os movimentos vibracionais dos átomos, pelo que, as frequências de absorção dessas vibrações dependem dos grupos funcionais presentes no material e da sua configuração na molécula, o que permite identificar de forma precisa, os compostos presentes no material analisado. ^[48]

A reflectância total atenuada (ATR) utiliza um cristal feito de material transparente ao infravermelho. Este cristal permite uma reflexão interna total, isto é, a radiação é reflectida internamente ao longo do cristal até atingir a face oposta. Na presença da amostra, a radiação interage com esta, perdendo energia nos comprimentos de onda onde a amostra absorve, voltando a radiação ao cristal com uma energia diferente, saindo do lado oposto ao que entrou em direcção do detector, sendo registada, produzindo assim o espectro. ^[48]

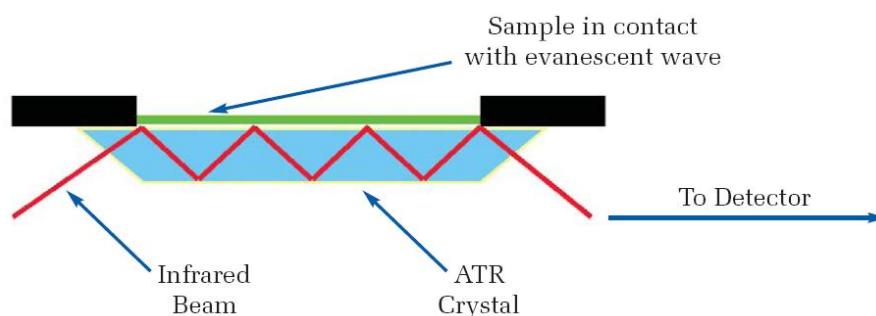


Figura 14 - Representação esquemática da trajetória da radiação no cristal ATR.^[49]

Os espectros de infravermelho de reflectância total atenuada (FTIR - ATR), relativos aos poliuretanos, foram obtidos através do espectrómetro MATTSON 7000, utilizando o acessório para a reflectância atenuada, SPECAC Golden Gate-Diamond ATR, na zona dos 4000 e 500 cm^{-1} , com 256 scans e 4 cm^{-1} de resolução.

2.3.2. Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma técnica analítica que permite determinar a variação da massa de uma amostra em função da temperatura. A termogravimetria é utilizada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica dos materiais sob variadas condições e analisar a cinética dos processos físico-químicos que possam ocorrer na amostra.^[50]

As curvas TGA foram obtidas através do equipamento SHIMADZU TGA 50, equipado com uma balança vertical, sob uma atmosfera de azoto, com um aumento de temperatura de 10° C/min, numa gama de temperaturas entre os 20 e os 700 °C.

2.3.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica, na qual é medida a diferença de quantidade de calor necessário para aumentar a temperatura da amostra analisada e a amostra de referência, em função da temperatura. Esta diferença de temperatura indica o calor transferido de forma qualitativa.^[51]

O equipamento utilizado para a obtenção das curvas de DSC foi o calorímetro diferencial de varrimento de compensação de potência, Perkin Elmer Diamond DSC*, sob atmosfera inerte, com um intervalo de temperatura entre os -90°C e os 30°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

2.3.4. Microscopia de Força Atómica (AFM)

As medições dos poliuretanos analisados foram realizadas por AFM em modo “tapping” e “contact”, através do equipamento com configuração Multimode, NanoScope IIIA, Veeco. Foram utilizadas pontas de Nanosensores PPP-CONTR com constante de elasticidade $k=0,2 \text{ N/m}$ e o raio da ponta menor do que 10 nm. As imagens AFM foram recolhidas através de digitalização utilizando vários tamanhos, $25.0 \times 25.0 \text{ mkm}^2$ - $2.0 \times 2.0 \text{ mkm}^2$ com velocidades de digitalização inferiores a 10 nm/s.

2.3.5. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento é uma técnica de microscopia electrónica, onde a imagem da superfície da amostra é obtida através de um varrimento de um feixe de electrões finamente focado sobre a sua superfície. A interacção entre os electrões e os átomos constituintes da amostra produz sinais, que nos permite obter informação sobre a superfície da amostra entre outras propriedades. ^[52]

O equipamento utilizado foi o microscópio electrónico de varrimento SEM, analítico e de alta resolução, de emissão Schottky (SE), da marca Hitachi, modelo SU-70.

* Apoio do Programa Nacional de Re-equipamento Científico (PNRC) da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia (POCI 2010, fonte Feder

2.4. Medições potenciométricas com sensores

Após a síntese dos poliuretanos com as diferentes lenhinas incorporadas, foram revestidos dois sensores por cada tipo de lenhina. Assim, foram revestidos dois sensores com poliuretano com lenhina kraft, dois sensores com poliuretano com lenhina organosolv e dois sensores com poliuretano com lenhina proveniente do processo ao sulfito. Antes de ser revestida a superfície dos sensores foi polida com papel abrasivo, seguido de um polimento com a pasta de diamante de 6 μ m, sendo depois lavados com etanol e água.

Os sensores revestidos com poliuretano com lenhina kraft foram sensores de carbono vítreo, enquanto os sensores revestidos com poliuretano com lenhina organosolv e lenhina sulfito foram sensores de platina.

O revestimento dos sensores com o poliuretano foi efectuado cerca de 5 minutos depois da adição do catalisador, de forma à mistura ainda permanecer líquida. Retirou-se uma gota da solução e colocou-se na superfície dos sensores de maneira a formar uma película fina. Depois da colocação do revestimento os sensores foram a secar durante 4 horas a uma temperatura de 60°C. Na Figura 15 são apresentados os sensores utilizados, com as várias lenhinas na sua composição.

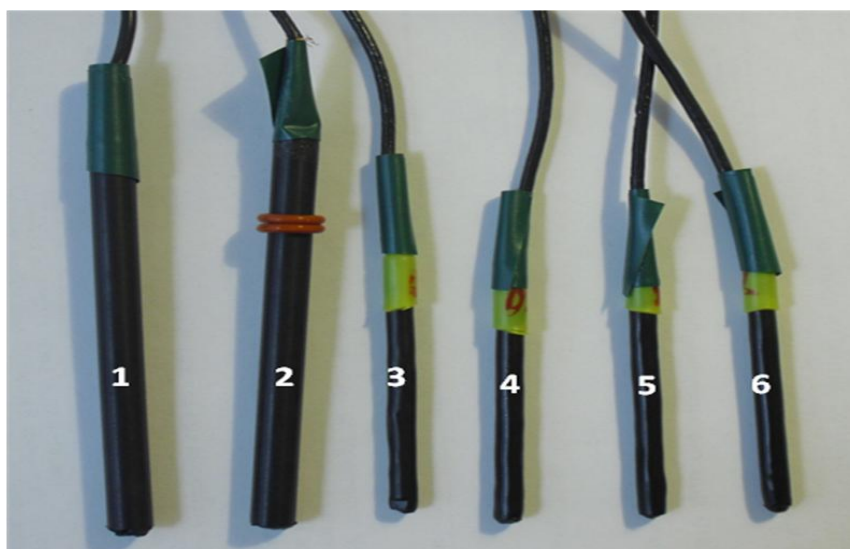


Figura 15 - Sensores revestidos com diferentes lenhinas. **1 e 2** - Sensores de carbono vítreo revestidos com lenhina Kraft; **2 e 3**-Sensores de platina revestidos com lenhina Organosolv; **5 e 6**-Sensores de platina revestidos com lenhina Sulfito

As medições foram realizadas utilizando a seguinte célula galvânica: Cu|Ag|AgCl, KCl_{sat}|amostra|membrana|Pt/GC|Cu.

Os valores dos potenciais foram medidos com um eléctrodo de referência Ag/AgCl com precisão de 0.1 mV, usando um voltímetro multicanal com entrada de alta impedância, ligado a um computador para aquisição e processamento de dados. Além dos sensores estudados, foram utilizados sensores de pH, sensores de vidro chalcogenico selectivos a iões de metais pesados e sensores redox de platina, quando necessário.

O estudo das propriedades electroquímicas dos sensores foi feito através de calibrações nas soluções dos catiões dos metais. As medições foram feitas nas soluções dos cloretos ou nitratos de sódio, cálcio, zinco, cádmio, cobre, chumbo, ferro(III), crómio(III) e mercúrio(II) e dicromato de potássio. As concentrações variaram desde 1×10^{-7} M até 1×10^{-3} M. Também a sensibilidade dos sensores a um herbicida, a atrazina, foi analisada. As medições foram feitas a pH 6 excepto as soluções de ferro (III) e mercúrio(II) que foram testadas a pH 2 para evitar a hidrólise. A sensibilidade a Cr(VI) foi testada a vários níveis de pH, nomeadamente pH 2,3, 4 e 6 e a atrazina a pH 2 e 6.

Além destes iões, foi analisada a sensibilidade dos sensores à variação do pH, num intervalo de pH entre 2 e 9. Foi também testada a sensibilidade dos sensores à oxidação/redução, nas soluções dos pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ e Cr(III)/Cr(VI)). A proporção de forma oxidada a reduzida foi desde 0.01 até 100, com concentração total de 1×10^{-3} M.

Os parâmetros da equação de Nerst, isto é, o declive da função eléctrodo e o potencial padrão foram calculados utilizando a regressão linear. Os valores médios e desvios padrões dos parâmetros foram calculados para os ensaios equivalentes e os sensores da mesma composição.

3. Análise e discussão dos resultados

Nesta parte são apresentados e discutidos os resultados obtidos mais significativos, quer das análises realizadas aos poliuretanos da lenhina e do poli(óxido de propileno) (PPO) sintetizados, quer dos testes à sensibilidade dos sensores revestidos com os poliuretanos, aos iões já referidos.

Foram realizadas análises comparativas a cada tipo de lenhina e ao poliuretano sintetizado com essa mesma lenhina incorporada. Depois realizaram-se análises aos poliuretanos com as diferentes lenhinas, com e sem nanotubos de carbono, apesar de apenas os poliuretanos com nanotubos de carbono terem sido utilizados para o revestimento dos sensores.

3.1. Caracterização dos co-polímeros com base em lenhinas e polióxido de propileno terminado com 2,4-TDI

3.1.1. Obtenção e acabamento do co-polímero

O co-polímero obtido apresentava uma coloração acastanhada e uma textura bastante flexível, fazendo lembrar a borracha. No início da síntese a solução formada pelo diisocianato e pela lenhina apresentava já um aspecto viscoso, devido à presença do diisocianato de PPO ($M_w = 2300$ Da) que é um composto bastante viscoso. O aumento da temperatura de 40 °C para 60°C, fez com que a viscosidade do polímero diminuisse, tornando a solução menos viscosa. No entanto, após a adição do catalisador a viscosidade da solução aumentou significativamente, pelo que, a deposição do poliuretano na superfície do sensor foi realizada cerca de 5 minutos após a adição do catalisador. Depois da deposição no sensor, o restante poliuretano foi colocado sobre uma placa de Petri, de forma a formar um filme, sendo exposto a uma temperatura de 60°C durante 4 horas. Depois de secos, os poliuretanos foram sujeitos a uma extracção com água e com diclorometano, num soxhlet, durante 12 horas, de maneira a eliminar qualquer produto que não estivesse ligado à matriz polimérica. No entanto, verificou-se que os poliuretanos obtidos não sofreram lixiviação significativa.

A Figura 16 representa de forma esquemática a reacção da lenhina com o poli(óxido de propileno). Neste esquema o poli(óxido de propileno) terminado com 2,4-TDI está a reagir com um fragmento de lenhina ligando-se preferencialmente aos grupos OH primários da lenhina,^[3] formando assim o poliuretano.

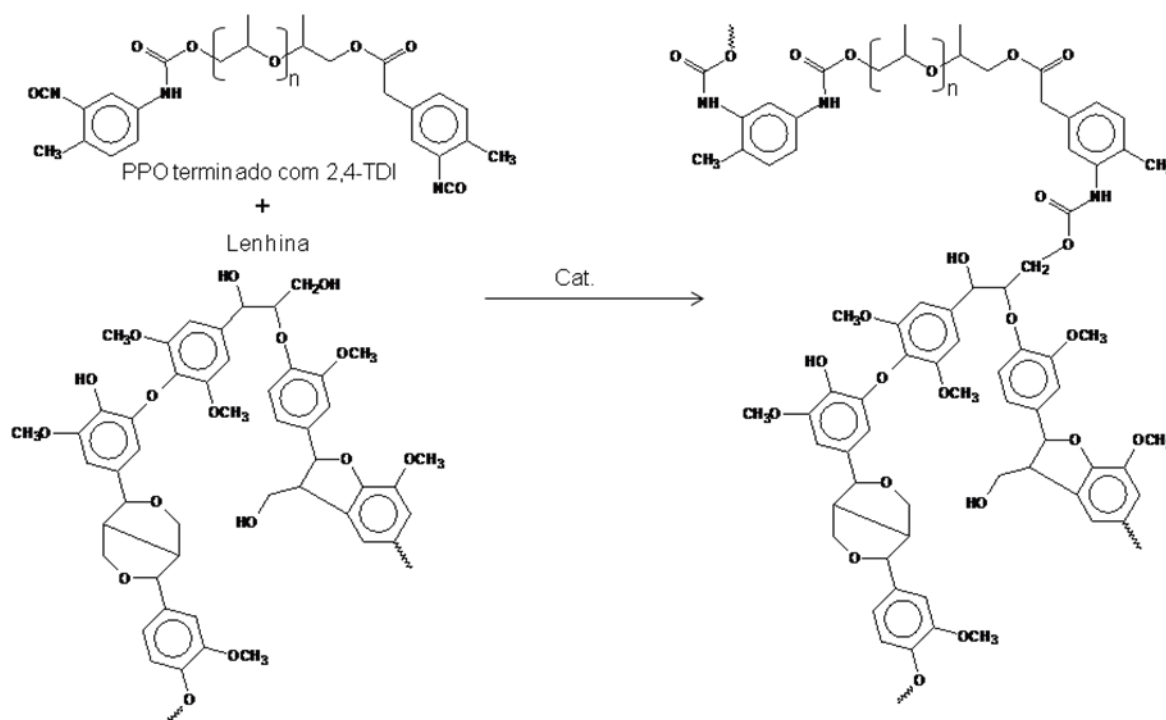


Figura 16 - Representação esquemática da reacção de PPO terminado com 2,4-TDI com a lenhina.

3.1.2. Análise de co-polímeros por FTIR-ATR

Na análise dos espectros de infravermelho da lenhina kraft e do poliuretano à base de lenhina kraft (Figura 17), verificou-se que a área de sinais situado na zona entre $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, correspondente a vibrações das ligações covalentes O-H (fenólicas e alifáticas) da lenhina, diminuiu significativamente, indicando que estes grupos funcionais reagiram com o diisocianato, pelo menos parcialmente, formando grupos uretano -O-(C=O)-NH . Simultaneamente o espectro de infravermelho do poliuretano mostra um sinal a 1717 cm^{-1} , que é atribuído à presença da ligação C=O e um sinal a 1369 cm^{-1} atribuído à ligação O-CO do grupo uretano.^[53] O espectro do poliuretano à base de lenhina kraft (KraftPU) mostra uma banda a 3380 cm^{-1} e uma banda de 1528

cm^{-1} , atribuídas à ligação NH no grupo uretano (primeira e segunda bandas do grupo amina em uretanos).^[53] A presença de PPO é evidenciada pelos sinais fortes a 1078 cm^{-1} (vibrações covalentes de C-O) e pelos sinais a 2965 e 2858 cm^{-1} correspondentes às ligações CH, CH_2 (simétricas e assimétricas) e CH_3 (vibrações covalentes de C-H).^[3] Estes factos demonstram que efectivamente houve a formação do poliuretano com base em lenhina.

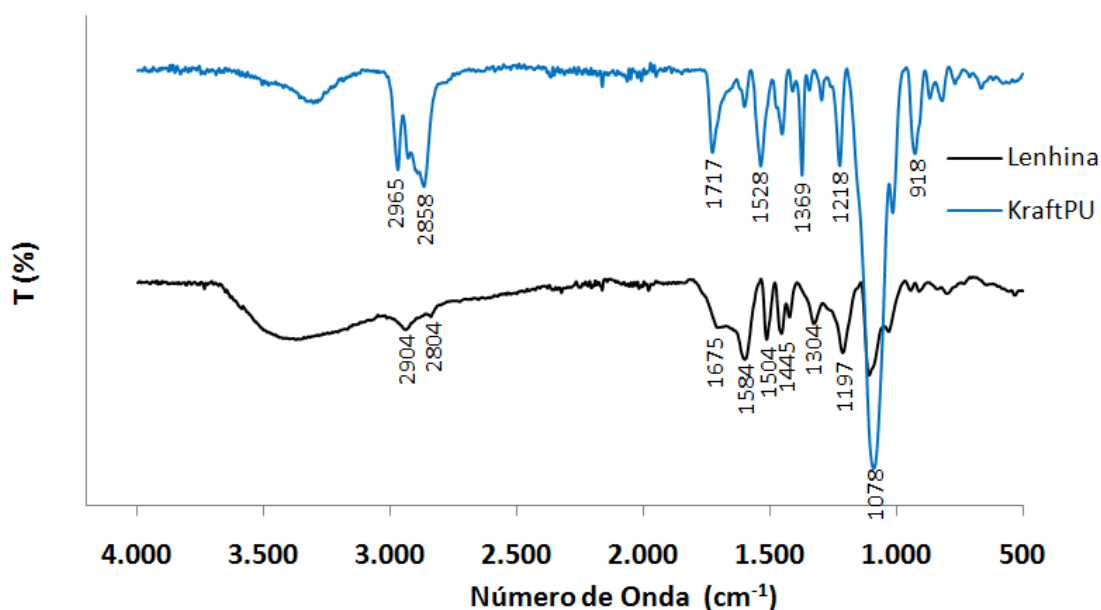


Figura 17 - Espectro IV (FTIR-ATR) da lenhina kraft e do poliuretano com lenhina kraft (KraftPU).

3.1.3. Análise térmica dos co-polímeros

3.1.3.1. Análise por TGA

As curvas TGA, para a lenhina kraft e para o poliuretano com lenhina kraft, (Figura 18) mostram que a lenhina começa a degradar-se mais cedo que o poliuretano. A lenhina kraft normalmente começa-se a sofrer degradação cerca dos 150°C ,^[54] enquanto o poliuretano apenas começa a degradar-se por volta dos 250°C . Este facto está relacionado com a presença do diisocianato de tolueno na composição do

poliuretano ligado a grupos funcionais da lenhina (essencialmente OH primários) participantes na degradação térmica da lenhina.^[54] As ligações entre a lenhina e o diisocianato levam a que a degradação térmica aconteça a uma temperatura mais elevada relativamente à lenhina.

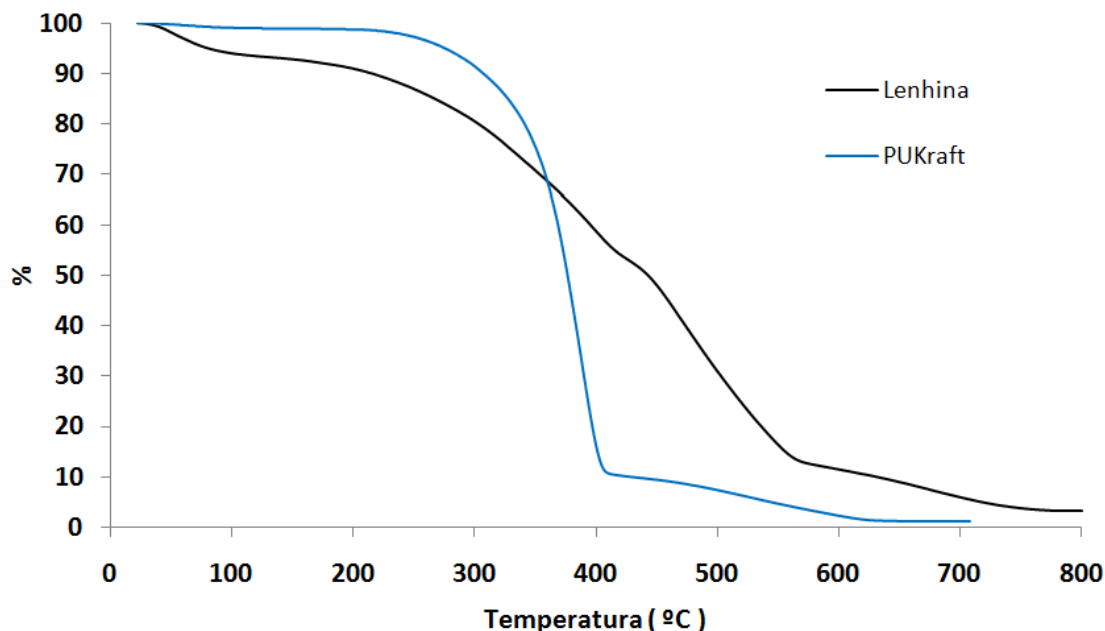


Figura 18 - Curvas TGA para a lenhina kraft e para o poliuretano com lenhina kraft.

Foram também realizadas análises aos outros dois tipos de lenhina, organosolv e sulfito, e aos poliuretanos sintetizados para cada tipo de lenhina. Os resultados obtidos foram no entanto, muito semelhantes aos resultados apresentados para a lenhina kraft e ao poliuretano à base de lenhina kraft, kraftPU.

3.1.3.2. Análise por DSC

A análise por DSC foi realizada às lenhinas e aos poliuretanos sintetizados com cada tipo de lenhina. A Figura 19 representa a curva DSC para o poliuretano à base de lenhina kraft (kraftPU), onde se verifica uma clara transição vítrea na zona dos -50°C. A curva DSC para a lenhina kraft não está representada, pois apresenta um grande intervalo de temperaturas na sua decomposição térmica (normalmente entre 120 e 180°C),^[54] não apresentando assim, uma clara transição vítrea. À semelhança das curvas TGA, os resultados para as restantes lenhinas (organosolv e sulfito) e para os

poliuretanos à base dessas lenhinas foram semelhantes ao verificado para a lenhina kraft.

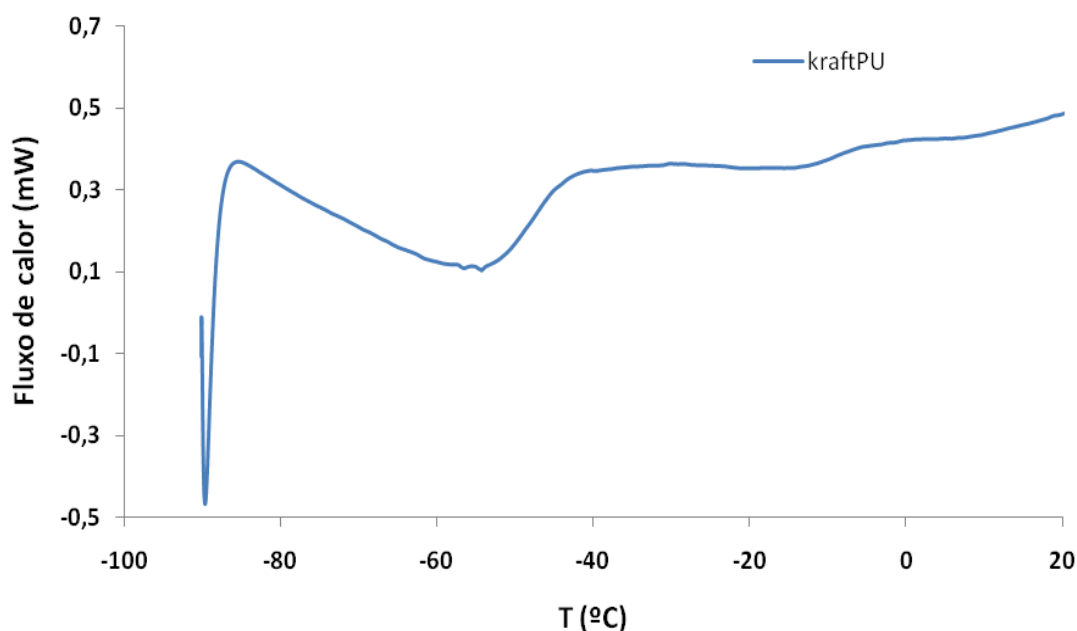


Figura 19 - Curva DSC para o poliuretano à base de lenhina kraft.

A tabela seguinte resume os resultados obtidos para os três tipos de lenhinas utilizadas (kraft, organosolv e sulfito) e para os poliuretanos sintetizados com cada tipo de lenhina. A diminuição da temperatura de transição vítrea, T_g , em poliuretanos é pré-determinada pela existência de cadeias de poli(óxido de propileno). Os valores obtidos da T_g para os co-polímeros de PPO e lenhina já foram mencionados em estudos anteriores, sendo da mesma ordem de grandeza da obtida neste trabalho (de -40 até -50 °C).^[3]

Tabela 4 - Transição vítrea para as lenhinas kraft, sulfito, organosolv e para os poliuretanos sintetizados com cada lenhina.^[54]

Polímero	T_g , (°C)
Lenhina kraft de eucalipto	138*
Lenhina sulfito de eucalipto	140*
Lenhina organosolv de abeto	135*
KraftPU	-49
LSPU	-49
OSPU	-48

*- temperatura de início de transição.

3.1.4 Análise de condutividade dos co-polímeros

Os poliuretanos obtidos com os diferentes tipos de lenhinas foram sujeitos a análise de condutividade por espectroscopia de impedância electroquímica. A condutividade que foi medida revelou não ser significativa, pelo que, os poliuretanos sintetizados, não puderam ser utilizados como membranas sensíveis dos sensores potenciométricos. A Tabela 5 apresenta os valores de condutividade resultantes da impedância electroquímica.

Tabela 5 - Condutividade dos poliuretanos sintetizados com as diferentes lenhinas.

Poliuretano	Condutividade, S m⁻¹
kraftPU	3.13×10^{-9}
LSPU	1.43×10^{-9}
OSPU	4.50×10^{-10}

O poliuretano com lenhina kraft apresentou uma condutividade ligeiramente superior, relativamente aos poliuretanos com lenhina sulfito (LSPU) e lenhina organosolv (OSPU), no entanto, todos eles não apresentaram condutividade suficientemente significativa para serem utilizados em sensores químicos.

3.2. Caracterização dos co-polímeros com base em lenhinas e polióxido de propileno terminado com 2,4-TDI dopados com nanotubos de carbono

Uma vez que os poliuretanos sintetizados apenas com lenhina não puderam ser aplicados no revestimento dos sensores, devido à baixa condutividade, foi adicionado à formulação dos poliuretanos uma pequena quantidade de nano tubos de carbono, dopando assim os poliuretanos. Com este procedimento procurou-se que os nanotubos de carbono conferissem aos co-polímeros condutividade significativa de forma a serem aplicados no revestimento dos sensores.

Foi testado previamente a interacção da lenhina (kraft) com os nanotubos de carbono, recorrendo-se para isso à microscopia electrónica de varrimento (SEM). Ao adicionar a lenhina aos nanotubos verificou-se um aumento de volume da mistura relativamente aos nanotubos e à lenhina antes de serem adicionados. A microscopia de

varrimento permitiu observar de forma clara que a lenhina ajuda a dispersar os nanotubos de carbono, que têm uma tendência natural a aglomerarem-se. Este comportamento manteve-se com a adição do poli(óxido de propileno), formando assim redes tridimensionais entre a lenhina, os nanotubos de carbono e o poli(óxido de propileno).

Como se pode verificar na Figura 20 (imagem **a**), os nanotubos de carbono encontram-se ligados a moléculas de lenhina, de uma forma mais ou menos uniforme. Os filamentos que se evidenciam nas imagens **a** e **d** serão nanotubos de carbono à superfície de moléculas de lenhina. No entanto, os aglomerados que se vêem, por exemplo, na imagem **a** podem não ser só moléculas de lenhina aglomeradas, podendo também ser novelos de nanotubos enredados. Pode-se observar, (imagem **a**, **c** e **d**) que os nanotubos formam uma espécie de rede complexa envolvendo a lenhina, o que permite a lenhina ter condutividade eléctrica significativa.

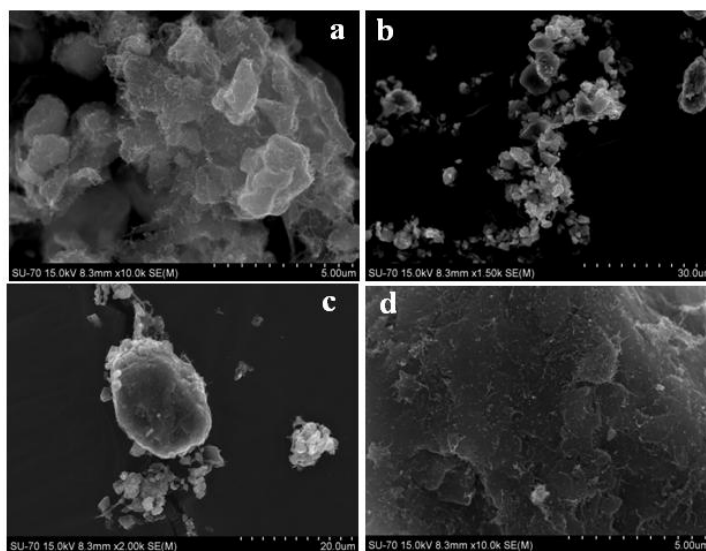


Figura 20 - Imagens da lenhina Kraft com nanotubos de carbono obtidas através do SEM.

Para se perceber melhor a distribuição dos nanotubos de carbono nos poliuretanos foram realizadas análises através da microscopia de força atómica (AFM). As imagens obtidas (Figura 21) mostram que a distribuição dos nanotubos de carbono não é totalmente uniforme. Existem zonas da superfície do poliuretano onde há uma aglomeração de nanotubos de carbono e outras zonas onde existe uma melhor distribuição.

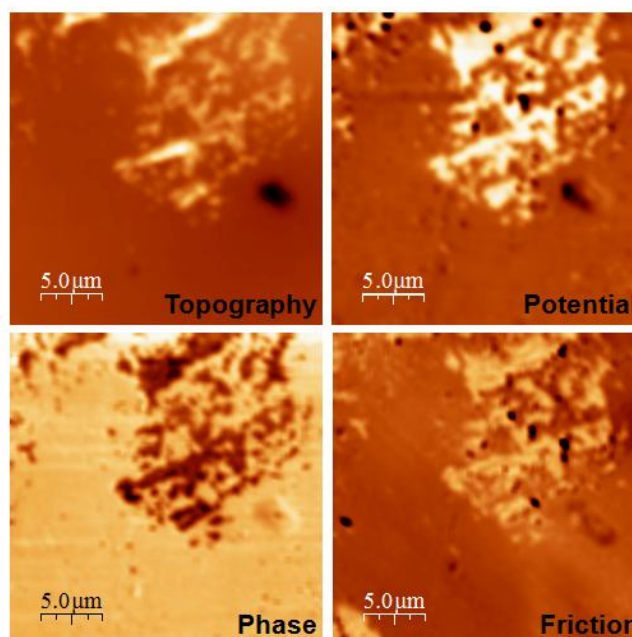


Figura 21 - Imagens do poliuretano com lenhina kraft e com nanotubos de carbono obtidas através de AFM.

O modelo seguinte tenta representar a disposição da lenhina e dos nanotubos no poliuretano sintetizado, que foi posteriormente utilizado no revestimento dos sensores.

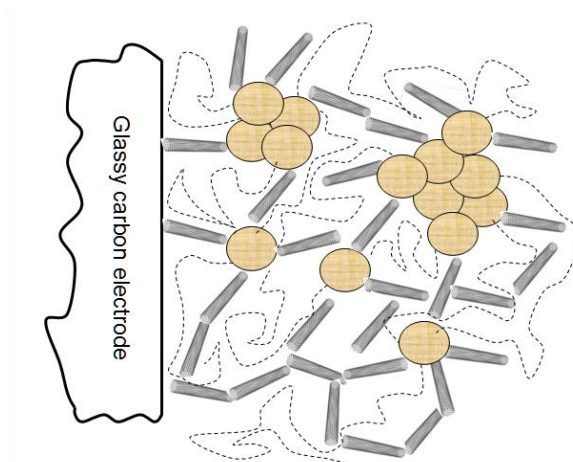


Figura 22 - Representação esquemática da disposição dos vários compostos nos poliuretanos sintetizados dopados com nanotubos de carbono.

Os círculos de cor castanhos representam as moléculas de lenhina, que se encontram enredadas pelo diisocianato de tolileno, que está representado pela linha pontuada e pelos nanotubos de carbono que estão representados pelas formas cilíndricas de cor cinzenta. A principal função do diisocianato de tolileno é formar uma matriz polimérica de forma a fixar a lenhina, enquanto os nanotubos de carbono foram adicionados à formulação do poliuretano, para lhe conferir condutividade.

Este esquema representa a composição e disposição dos poliuretanos dopados com nanotubos de carbono, utilizados no revestimento dos sensores.

3.2.1. Análise dos compósitos por FTIR-ATR

A Figura 23 mostra o espectro de infravermelho do poliuretano com lenhina kraft, com e sem nanotubos de carbono. O espectro não apresenta diferenças significativas, de forma que se pode concluir, que a adição de nanotubos de carbono na formulação dos poliuretanos não tem qualquer efeito nas propriedades gerais do polímero, mas apenas na sua condutividade.

Os poliuretanos com lenhina organosolv e com lenhina sulfito apresentam o mesmo comportamento, não havendo alterações significativas nos espectros de absorção para os co-polímeros sem nanotubos de carbono e dopados com nanotubos de carbono.

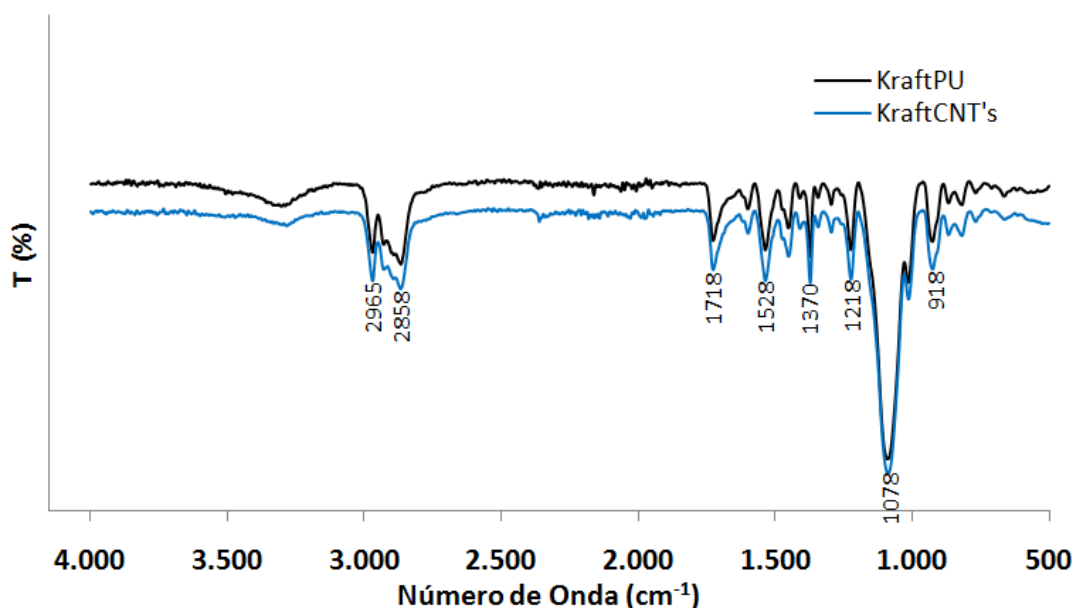


Figura 23 - Espectro IV (FTIR-ATR) do poliuretano com lenhina kraft com e sem nanotubos de carbono.

3.2.2. Análise térmica de compósitos

3.2.2.1. Análise por TGA

Nas curvas TGA referentes aos poliuretanos com lenhina kraft (Figura 24), verifica-se um comportamento semelhante nos poliuretanos com e sem nanotubos. A degradação de ambos inicia-se cerca dos 250°C, no entanto, verifica-se que o poliuretano com nanotubos de carbono degrada-se mais ligeira e rapidamente. Este facto está relacionado, precisamente, com a presença dos nanotubos de carbono. A presença do carbono favorece uma fase de polímero menos densa fazendo com que se formem espaços vazios na estrutura do poliuretano, levando-o à sua degradação de forma ligeiramente mais rápida comparativamente com o poliuretano sem nanotubos de carbono.

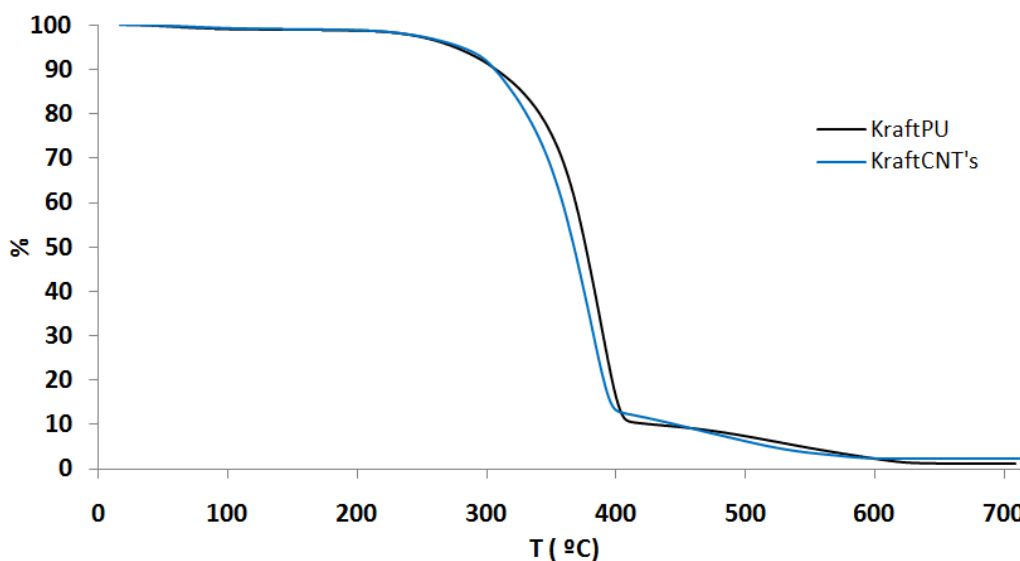


Figura 24 - Curvas TGA do poliuretano com lenhina kraft com e sem nanotubos de carbono.

Relativamente aos poliuretanos com lenhina organosolv na sua composição, as curvas TGA têm o mesmo comportamento que as curvas relativas aos poliuretanos com lenhina kraft (Figura 25). Ambos os poliuretanos, com e sem nanotubos de carbono, começam a degradar-se cerca dos 250°C, no entanto o poliuretano com nanotubos de

carbono degrada-se mais rapidamente, devido à presença dos nanotubos de carbono como foi anteriormente referido.

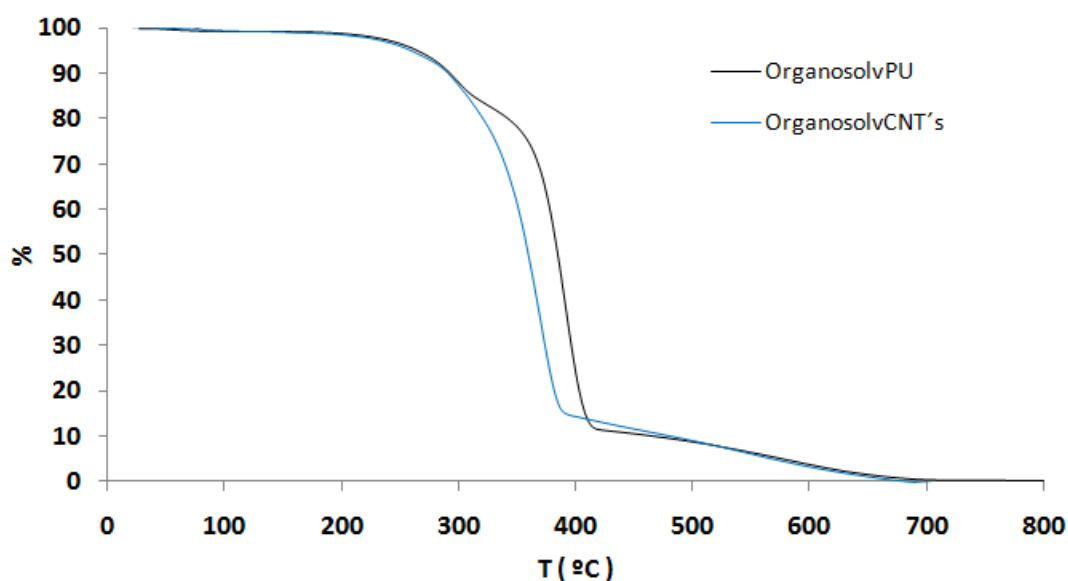


Figura 25 - Curvas TGA do poliuretano com lenhina organosolv com e sem nanotubos de carbono.

Nas curvas TGA referentes aos poliuretanos com lenhina sulfito (Figura 26), verificou-se também que ambos poliuretanos, com e sem nanotubos de carbono, começam a degradar-se à mesma temperatura, apresentando assim a mesma tendência dos anteriores.

A temperatura em que a velocidade de degradação é máxima (derivada da curva) do poliuretano da lenhina kraft foi semelhante para todos os poliuretanos com as diferentes lenhinas sendo cerca de 370-380 °C.

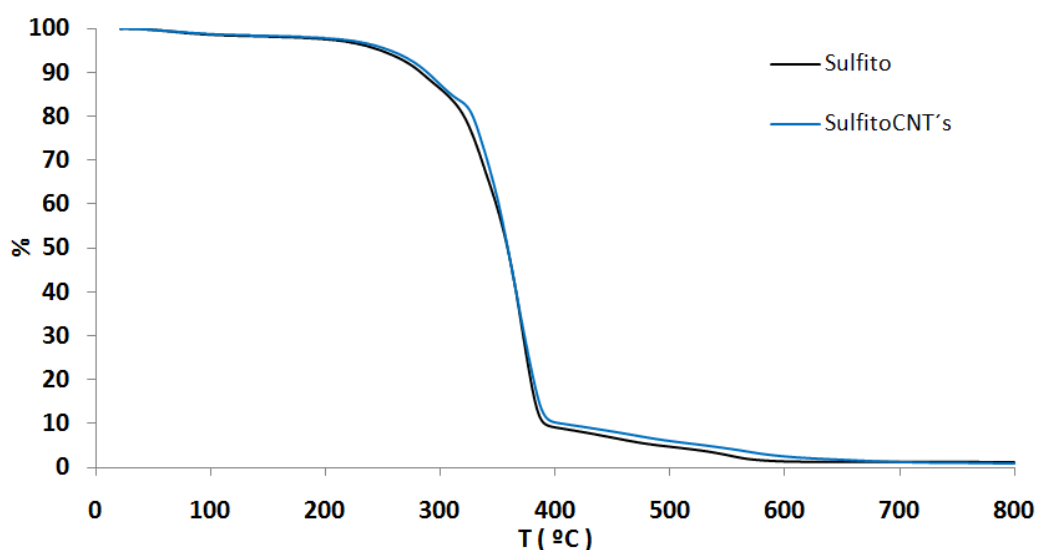


Figura 26 - Curvas TGA do poliuretano com lenhina sulfito com e sem nanotubos de carbono.

3.2.2.2. Análise por DSC

Na análise das curvas DSC realizada aos compósitos dopados com nanotubos de carbono com as diferentes lenhinas verificou-se que estes apresentam uma tendência semelhante aos co-polímeros sem nanotubos de carbono.

Na Figura 27 está representada a curva TGA para os co-polímeros com lenhina sulfito, no entanto, todos os outros apresentam o mesmo comportamento, tendo como temperatura vítrea de transição (T_g), entre -49 e -50°C .

Este facto evidencia que a dopagem com nanotubos de carbono dos co-polímeros não afecta de forma significativa a sua organização interna, mantendo as características do co-polímero sem nanotubos de carbono.

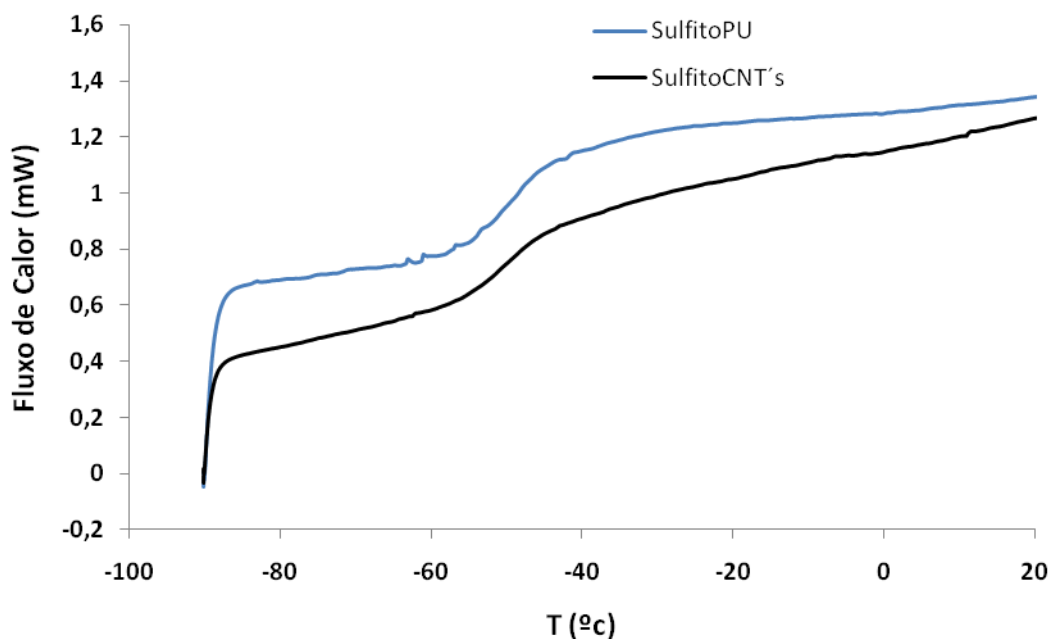


Figura 27 - Curva TGA dos poliuretanos com lenhina sulfito com e sem nanotubos de carbono.

A tabela seguinte resume as temperaturas de transição vítrea dos poliuretanos sintetizados com as várias lenhinas com nanotubos de carbono.

Tabela 6 - Transição vítrea para os poliuretanos sintetizados com as várias lenhinas com nanotubos de carbono.

Polímero	T_g , ($^\circ\text{C}$)
KraftPU com CNT's	-49
LSPU com CNT's	-50
OSPU com CNT's	-49

3.2.3. Análise de condutividade de compósitos

Como foi referido anteriormente, os poliuretanos sintetizados apenas com lenhina e diisocianato não apresentaram condutividade significativa. Foi necessário então, adicionar uma pequena quantidade de nanotubos de carbono na sua formulação.

Os poliuretanos dopados com nanotubos de carbono foram analisados através da espectroscopia de impedância electroquímica. As condutividades medidas foram bastante superiores relativamente aos poliuretanos sem nanotubos de carbono, a adição dos nanotubos de carbono permitiu um aumento da condutividade em cerca de 5 e 6 ordens de grandeza. Desta forma foi possível a utilização dos poliuretanos dopados como revestimento dos sensores.

Foram adicionados pequenas quantidades de nanotubos de carbono ao poliuretano à base de lenhina kraft, de forma a verificar o comportamento da condutividade em função da concentração de nanotubos. Verificou-se que a partir de 0.72% (w/w) de concentração de nanotubos a condutividade não apresentou um acréscimo significativo, tornando-se praticamente constante, sendo por isso utilizada na formulação dos compósitos essa concentração. A Tabela 7 apresenta os valores de condutividade dos poliuretanos dopados com nanotubos de carbono.

Tabela 7 - Condutividade dos poliuretanos dopados com nanotubos de carbono sintetizados com as diferentes lenhinas.

Poliuretano	Concentração de nanotubos w/w %	Condutividade $S\ m^{-1}$
Kraft	0	3.13×10^{-9}
	0.09	4.06×10^{-9}
	0.27	2.35×10^{-5}
	0.72	6.0×10^{-4}
LSPU	0	1.43×10^{-9}
	0.72	2.29×10^{-3}
OSPU	0	4.50×10^{-10}
	0.72	3.32×10^{-4}

3.3. Análise da sensibilidade dos sensores

A análise da sensibilidade mostrou que os sensores, independentemente do tipo de lenhina incorporada, comportaram-se de forma bastante semelhante. Dos iões analisados, não foi obtida resposta significativa por parte dos sensores aos iões de cálcio, sódio, zinco, cádmio, mercúrio (II), ferro(III) e crómio(III). Além destes iões também não houve resposta significativa à atrazina. Os iões de chumbo e de cobre apresentaram uma resposta bastante baixa, no entanto, ligeiramente superior à resposta dos iões referidos anteriormente, tendo sido obtida uma resposta de cerca de 12 mV/pM para o ião chumbo e cerca de 10 mV/pM para o ião cobre (Figura 28).

A resposta à variação do pH foi baixa, apresentando respostas de cerca de 12 mV/pH para o sensor revestido com poliuretano com lenhina kraft, 13 mV/pH para o sensor revestido com poliuretano com lenhina organosolv e 14 mV/pH para o sensor revestido com o poliuretano com lenhina sulfito na sua composição (Figura 28).

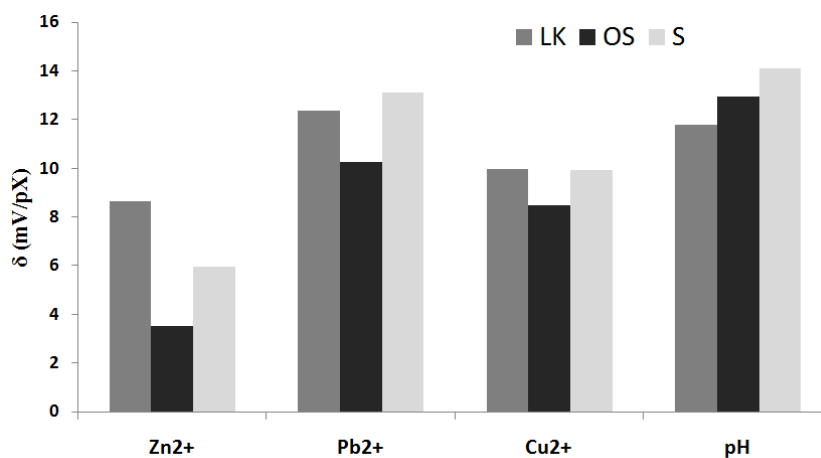


Figura 28 - Sensibilidade dos sensores ao pH e aos iões zinco, chumbo e cobre.

As respostas dos sensores ao Cr(VI) para pH de 2 até 6, estão representadas na Figura 29. A resposta foi bastante significativa, embora apenas a pH 2. Entre pH 3 e 6 foi obtida uma resposta aniónica baixa. Embora o cromato seja um anião, a resposta obtida a pH 2 foi catiónica. O eléctrodo de vidro chalcogenico selectivo ao Cr(VI) revelou o mesmo comportamento, respondendo de forma catiónica a pH 2 (Figura 29) como já tinha sido verificado em estudos anteriores.^[55] Este facto foi atribuído ao mecanismo redox parcial da formação de potencial do sensor.

A resposta do íon Cr(VI) , em meio ácido ($\text{pH } 2$) foi a resposta mais elevada deste estudo, tendo sido obtida uma resposta de 40 mV/pM para o sensor revestido com o compósito kraft, 50 mV/pM para o sensor revestido com o compósito organosolv e 53 mV/pM para o sensor revestido com compósito sulfito.

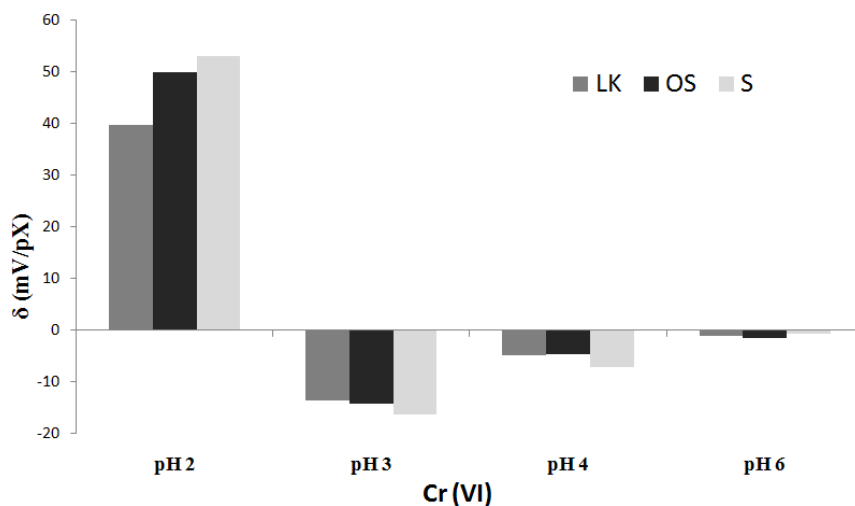


Figura 29 - Sensibilidade dos sensores ao Cr(VI) a diferentes pH's.

A sensibilidade redox dos sensores revestidos com poliuretanos à base de lenhina foi verificada nas soluções dos dois pares redox, Cr(III)/Cr(VI) e $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$. As respostas dos sensores revestidos com poliuretanos à base de lenhina e do sensor do Pt são mostrados na Figura 30.

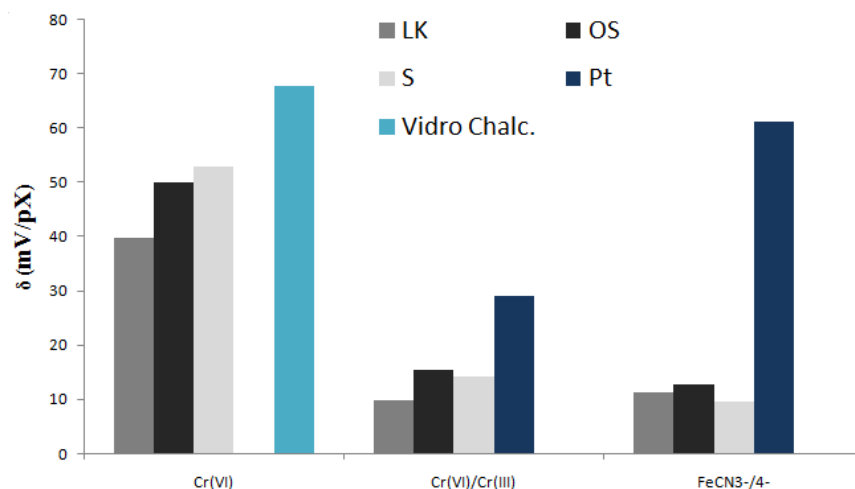


Figura 30 - Sensibilidade dos sensores para o Cr(VI) e para os pares redox Cr(III)/Cr(VI) e $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$.

O sensor de Pt, sendo o sensor padrão redox, foi utilizado de forma a podermos fazer a comparação. Efectivamente, o sensor do Pt revelou uma resposta perto da teórica para ambos os pares redox, Cr(III)/Cr(VI) e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$, que foi de 21 e 55 mV/pX respectivamente. Os sensores com base em lenhinas sulfito e organosolv mostraram a resposta teórica para o par redox Cr(III)/Cr(VI) de 20 e 21 mV/pX respectivamente, enquanto o sensor à base de lenhina kraft apresentou a sensibilidade mais baixa, 14 mV/pX. Nas soluções do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$, foi obtida uma sensibilidade significativamente inferior à teórica. Portanto, os sensores à base de lenhina demonstram selectividade em relação aos pares redox.

Este dados permitem sugerir que a formação da resposta potenciométrica dos sensores revestidos com poliuretanos à base de lenhina ao Cr(VI) inclui a interacção específica entre os grupos funcionais de lenhina e o cromato e o processo de oxidação/redução.

4. Conclusões

Os polímeros compósitos à base de poliuretanos co-polimerizados com lenhina e dopados com os nanotubos de carbono foram sintetizados e aplicados como materiais condutores funcionais em sensores potenciométricos. A dopagem destes polímeros com uma pequena quantidade de nanotubos de carbono permitiu obter polímeros com condutividade suficiente para a fabricação de sensores de contacto interno sólido, sem alterar as outras propriedades dos polímeros, como foi evidenciado pelas análises realizadas por FTIR-ATR, TGA e DSC. Os co-polímeros apresentaram uma estabilidade química elevada e uma lixiviação baixa (seja com água, seja com diclorometano), o que proporciona uma elevada reprodutibilidade das características dos sensores. Foram utilizadas lenhinas provenientes de diferentes processos de cozimento de madeira, nomeadamente processo kraft, organosolv e sulfito. Os sensores à base de lenhinas organosolv e sulfito mostraram uma sensibilidade ao Cr(VI) a pH 2, de 50 e 53 mV/pX respectivamente e uma sensibilidade nula ou muito baixa aos restantes metais de transição. O estudo da sensibilidade redox destes sensores permitiu concluir que a formação da resposta potenciométrica inclui a interacção específica entre a lenhina e o íão de Cr(VI) e o processo redox.

Desta forma, ficou demonstrado, que os poliuretanos co-polimerizados com as lenhinas organosolv e sulfito e dopados com os nanotubos de carbono são materiais bastante promissores para aplicação em sensores potenciométricos sensíveis ao Cr(VI). No entanto, serão necessários estudos adicionais de forma a otimizar a composição dos polímeros e esclarecer o mecanismo da geração da resposta potencimétrica dos sensores respectivos.

Referências Bibliográficas

1. Neto, C.P., Evtuguin, D. and Robert, A., Chemicals generated during oxygen-organosolv pulping of wood. *J. Wood Chem. Technol.*, Volume 14 (3), p. 383 - 402, 1994.
2. D. Evtugin and Gandini, A., Polyesters based on oxygen-organosolv lignin. *Acta Polymerica*, 47 ((8):), p. 344 - 350, 1996.
3. Evtuguin, D., Andreolety, J. and Gandini, A., Polyurethanes based on Oxygen-Organosolv lignin. *Europ. Polym.*, 34 (8), p. 1163-1169, 1998.
4. Chen, W. and Xue, G., Low potential electrochemical syntheses of heteroaromatic conducting polymers in a novel solvent system based on trifluoroborate-ethyl ether. *Progress in Polymer Science*, 30 (7), p. 783 - 811 2005.
5. Milczarek, G., Preparation and Characterization of a Lignin Modified Electrode. *Electroanalysis*, 19 (13), p. 1411 -1414, 2007.
6. Dinwoodie, J.M., *Wood - Nature's Cellular, Polymeric Fibre-composite*. The Institute of Metals, London, 1989.
7. Roberts, J.C., *The chemistry of paper*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996.
8. Sjöström, E., *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. Academic Press, San Diego, 1981.
9. <http://sci.waikato.ac.nz/farm/content/plantstructure.html>, The University of Waikato, Consulta em Outubro de 2009.
10. Coelho, D., Estudo sistemático da composição química das fibras de Arundo donax e a sua evolução durante a produção de pasta de papel através do processo organosolv. Tese de mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.
11. Mimms, A., *Kraft Pulping - A compilation of Notes*. 2ª Edição, TAPPI Press, Atlanta, 1993.
12. Balat, M., Balat, H. and Oz, C., Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (5), p. 551 - 573, 2008.
13. Klock, U., Muñiz, G., Hernandez, J. and Andrade, A., Química da Madeira. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
14. Sjöström, E. and Alén, R., *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*. Springer, Berlin, 1999.

15. Lewin, M. and Goldstein, I., *Wood Structure and Composition*. Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
16. Graça, J., Composição Química da madeira de Eucalipto (*Eucalyptus globulus* L.). Tese de doutoramento. Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
17. Fengel, D. and G.Wegener, *Wood - Chemistry ultrastructure reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, 1983.
18. Figueiredo, A., Produção de celulose microcristalina a partir de pasta sulfito ácido. Tese de mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
19. Biermann, C.J., *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2ª Edição, Academic Press, San Diego, 1996.
20. Smook, G., *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. Angus Wilde Publications Inc., Vancouver, 2002.
21. Gullichsen, J. and Fogelholm, C., *Chemical Pulping*. Tappi Press, Volume 6A. Helsinki, 1999.
22. Casey, J., *Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*. Wiley - Interscience, Volume 1. New York, 1980.
23. Evtuguin, D., Deineko, I. and Neto, C.P., Oxygen delignification in aqueous organic solvents media. *Internacional Journal for physics, chemistry and technology of cellulose and lignin*, 1997.
24. Xu, Y., Li, K. and Zhang, M., Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301 (1 - 3), p. 255 - 263, 2006.
25. Lawther, J., Sun, R. and Banks, W., Isolation and Characterization of Organosolv Lignin under Alkaline Condition from Wheat Straw. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 3 (2), p. 159 - 175, 1997.
26. Guerra, A., Filpponen, I., Lucia, L., Saquing, C., Baumberger, S., and Argyropoulos, D., Toward a Better Understanding of the Lignin Isolation Process from Wood. *J. Agricultural and Food Chemistry*, 54 (16), p. 5939–5947, 2006.
27. Wastowski, A., Química da madeira. Tese de doutoramento. Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria, 2009.
28. Saliba, E., Rodriguez, N., Morais, S. and Veloso, D., Lenhinas – Métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural*, 31 (5), 2001.

29. Cattrall, R., *Chemical Sensors*. Oxford Science Press, Oxford, 1997.
30. Taylor, R. and Schultz, J., *Handbook of Chemical and Biological Sensors*. Institute of Physics Publishing, Bristol 1996.
31. Hulanicki, A., Glab, S. and Ingman, F., Chemical Sensors - Definitions and Classification. *Pure & Appl. Chem.*, 63 (9), p. 1247 -1250, 1991.
32. Eggins, B., *Chemical Sensors and Biosensors*. Wiley and Sons, New York, 2002.
33. Bobacka, J., Ivaska, A. and Lewenstam, A., Potentiometric Ion Sensors. *Chemical Reviews*, 108 (2), p. 329 - 351, 2008.
34. Stradiotto, N., Yamanaka, H. and Zanon, M., Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. *Brazilian Chemical Society*, 14 (2), p. 159 - 173, 2003.
35. Bakker, E. and Chumbimuni-Torres, K., Modern Directions for Potentiometric Sensors. *Brazilian Chemical Society*, 19 (4), 2008.
36. Bakker, E. and Pretsch, E., Potentiometric sensors for trace-level analysis. *Trends Analyt Chem.*, 24 (3), p. 199 - 207, 2005.
37. Bakker, E. and Pretsch, E., Modern Potentiometry. *Angewandte Chemie International Ed.*, 46 (30), p. 5660 - 5668, 2007.
38. Mattoso, L., Ferreira, M. and Junior, O., Filmes Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1994.
39. Ybarra, G., Moina, C., Florit, M. and Posadas, D., Morfología y electroquímica de polímeros redox. *4º Jornadas de Desarrollo e Innovación*, 2002.
40. Lopes, G., Preparação e caracterização de compósitos condutores de PVDF/PANI. Tese de mestrado. Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista São Paulo, 2004.
41. Freund, M. and Deore, B., *Self-Doped Conducting Polymers*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2007.
42. Junior, L., Neto, G. and Kubota, L., Transdutores potenciométricos à base de polímeros condutores: aplicações analíticas. *Química Nova*, 20 (5), p. 519-527, 1997.
43. Bobacka, J., Conducting Polymer-Based Solid-State Ion-Selective Electrodes. *Electroanalysis*, 18 (1), p. 7-18, 2005.
44. Leite, F., Firmino, A., Borato, C., Mattoso, L., Silva, W., and Jr, O., Sensor arrays to detect humic substances and Cu(II) in waters *Synthetic Metals*, 159 (21-22), p. 2333-2337, 2009.

45. Martins, G., Pereira, A., Stracçalano, B., Antunes, P., Pasquini, D., A.Curvelo, Ferreira, M., Riul, A., and C.Constatino, Ultrathin films of lignins as a potential transducer in sensing applications involving heavy metal ions *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129 (2), p. 525-530, 2008.
46. Neto, C.,Belino, E.,Evtuguin, D. and Silvestre, J., Total fractionation and analysis of organic components of industrial Eucalyptus globulus kraft black liquor. *Appita Journal*, 52 (3), p. 213-217, 1999.
47. Evtuguin, D.,Neto, C.,Rocha, J. and Jesus, J., Oxidative delignification in the presence of molybdovanadophosphate heteropolyanions: mechanism and kinetic studies *Applied Catalysis*, 164 (1), p. 123-139, 1998.
48. Silva, H.,Rodrigues, M. and Eusébio, M., Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 2007.
49. <http://www.perkinelmer.com>, Perkinelmer, Consulta em Maio 2010.
50. Hatakeyama, T. and Quinn, F., *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*. John Wiley, Chichester, 1994.
51. G.Höhne,W.Hemminger and J.Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*. 2 Edição, Springer, Berlin, 2003.
52. Silva, A.,Salta, M. and Reis, M., Microscopia electrónica de varrimento e microanálise de raios X por dispersão de energia. Laboratório Nacional de Eng. Civil. *Informação Técnica*, 22, 1994.
53. Bellamy, L., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. 2ª Edição, Chapman and Hall, Volume 2. New York, 1980.
54. Hatakeyama, H.,Kubota, K. and Nakano, J., Thermal analysis of lignin by differential scanning calorimetry. *Cellulose Chem. Technol*, 6, p. 521-529 1972.
55. Vlasov, Y.,Bychkov, E. and Legin, A., Chalcogenide glass chemical sensors: Research and analytical applications. *Talanta*, 41 (6), p. 1059-1063, 1994.